

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-111569

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
G 0 3 F 7/039	5 0 1	G 0 3 F 7/039 5 0 1
7/004	5 0 3	7/004 5 0 3
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願平8-352621
(22) 出願日 平成8年(1996)12月16日
(31) 優先権主張番号 特願平8-46930
(32) 優先日 平8(1996)2月9日
(33) 優先権主張国 日本(J P)
(31) 優先権主張番号 特願平8-227344
(32) 優先日 平8(1996)8月12日
(33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 000004178
ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号
(72) 発明者 諏訪 充史
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内
(72) 発明者 梶田 徹
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内
(72) 発明者 岩永 伸一郎
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内
(74) 代理人 弁理士 福沢 俊明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 化学増幅型レジストとして、特に放射線に対する透明性およびドライエッチング耐性が優れ、しかも基板接着性、感度、解像度、現像性等にも優れたレジストパターンを与える感放射線性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 感放射線性樹脂組成物は、(A) 主鎖に脂環式骨格を有する樹脂と、(B) 感放射線性酸発生剤とを含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 主鎖に脂環式骨格を有する樹脂と、(B) 放射線の照射により酸を発生する感放射線性酸発生剤とを含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感放射線性樹脂組成物に関わり、さらに詳しくはKrFエキシマレーザあるいはArFエキシマレーザ等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線の如き各種放射線を用いる微細加工に有用な化学増幅型レジストとして好適に使用することができる感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、最近ではサブハーフミクロンオーダー(0.4 μ m以下)の微細加工を可能にするリソグラフィ技術の開発が進められており、近い将来には、サブクォーターミクロン(0.25 μ m以下)レベルでの微細加工技術が必要になるとされている。従来のリソグラフィプロセスにおいては、一般に放射線としてi線等の近紫外線が用いられているが、近紫外線ではサブクォーターミクロンレベルの微細加工が極めて困難であると言われている。そこで、サブクォーターミクロンレベルの微細加工を可能とするために、より波長の短い放射線の利用が検討されている。このような短波長の放射線としては、例えば水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザに代表される遠紫外線、X線、電子線等を挙げることができるが、これらのうち、特にKrFエキシマレーザあるいはArFエキシマレーザが注目されている。このようなエキシマレーザによる照射に適した感放射線性樹脂組成物として、酸解離性官能基を有する成分と放射線の照射により酸を発生する成分(以下、「酸発生剤」という。)とによる化学増幅効果を利用した組成物(以下、「化学増幅型感放射線性組成物」という。)が数多く提案されている。このような化学増幅型感放射線性組成物としては、例えば、特公平2-27660号公報には、カルボン酸の α -ブチルエステル基またはフェノールの α -ブチルカーボナート基を有する重合体と酸発生剤とを含有する組成物が提案されている。この組成物は、放射線の照射により発生した酸の作用により、重合体中に存在する α -ブチルエステル基あるいは α -ブチルカーボナート基が開裂して、該重合体がカルボキシル基あるいはフェノール性水酸基からなる酸性基を有するようになり、その結果、レジスト被膜の照射領域がアルカリ現像液に易溶性となる現象を利用したものである。ところで、従来の化学増幅型感放射線性組成物の多くは、フェノール系樹脂をベースにするものであるが、このような樹脂で

は、放射線として遠紫外線を使用する場合、樹脂中の芳香族環に起因して遠紫外線が吸収されるため、照射された遠紫外線がレジスト被膜の下層部まで十分に到達できないという欠点があり、そのため照射量がレジスト被膜の上層部では多く、下層部では少なくなり、現像後のレジストパターンが上部が細く下部にいくほど太い台形状になってしまい、十分な解像度が得られないなどの問題があった。その上、現像後のレジストパターンが台形状となった場合、次の工程、即ちエッチングやイオンの打ち込みなどを行う際に、所望の寸法精度が達成できず、問題となっていた。しかも、レジストパターン上部の形状が矩形でないと、ドライエッチングによるレジストの消失速度が速くなってしまい、エッチング条件の制御が困難になる問題もあった。一方、レジストパターンの形状は、レジスト被膜の放射線の透過率を高めることにより改善することができる。例えば、ポリメチルメタクリレートに代表される(メタ)アクリレート系樹脂は、遠紫外線に対しても透明性が高く、放射線の透過率の観点から非常に好ましい樹脂であり、例えば特開平4-226461号公報には、メタクリレート系樹脂を使用した化学増幅型感放射線性樹脂組成物が提案されている。しかしながら、この組成物は、微細加工性能の点では優れているものの、芳香族環をもたないため、ドライエッチング耐性が低いという欠点があり、この場合も高精度のエッチング加工を行うことが困難である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、活性放射線、例えばKrFエキシマレーザあるいはArFエキシマレーザに代表される遠紫外線、に感応する化学増幅型レジストとして、特に放射線に対する透明性およびドライエッチング耐性が優れ、かつ基板接着性、感度、解像度、現像性等にも優れたレジストパターンを与える感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) 主鎖に脂環式骨格を有する樹脂と、(B) 放射線の照射により酸を発生する感放射線性酸発生剤とを含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物、からなる。

【0005】以下、本発明を詳細に説明する。

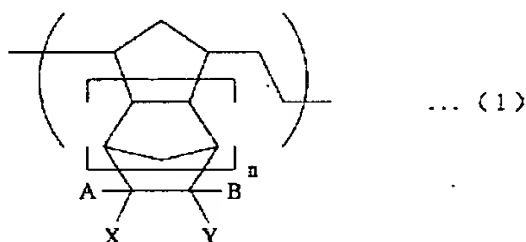
樹脂(A)

本発明で用いられる(A) 主鎖に脂環式骨格を有する樹脂(以下、「樹脂(A)」という。)における脂環式骨格は、シクロアルカン類に由来する骨格のように単環でも、ビシクロ[2.2.1]ヘプタン、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン等に由来する骨格のように多環でもよく、また、これらの脂環式骨格は、樹脂(A)中に1種以上存在することができる。前記脂環式骨格は、酸により開裂する基(以下、「酸開裂性基」という。)を適宜の位置に1種以上有することができ、また酸開裂性基以外の1種以上の置換基、例え

ば、ハロゲン原子、炭素数1～10の1価の炭化水素基、炭素数1～10の1価のハロゲン化炭化水素基等を適宜の位置に有することもできる。本発明においては、樹脂(A)がその主鎖に脂環式骨格を有することにより、レジストとして、特に放射線に対する透明性およびドライエッチング耐性が優れ、しかも基板接着性、感度、解像度、現像性等にも優れた感放射線性樹脂組成物を得ることができる。本発明における樹脂(A)としては、それ自体アルカリ不溶性ないしアルカリ難溶性であり、酸の作用により開裂する少なくとも1種の酸開裂性基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となる樹脂が好ましい。ここでいう「アルカリ不溶性ないしアルカリ難溶性」とは、本発明の感放射線性樹脂組成物から形成されたレジスト被膜の現像に使用されるアルカリ水溶液からなる現像液に対して不溶ないし難溶である性質を意味する。なお、樹脂(A)のアルカリ溶解性は、例えばカルボキシ基等の酸性官能基の含有率により調節することができる。樹脂(A)における好ましい脂環式骨格は、下記一般式(1)または一般式(2)で表される骨格であり、特に下記一般式(1)で表される骨格が好ましい。

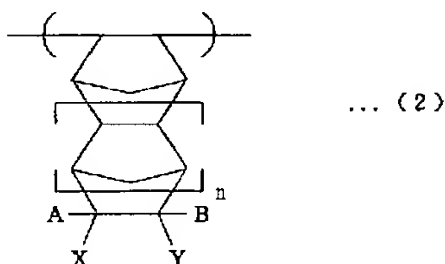
【0006】

【化1】



【0007】

【化2】



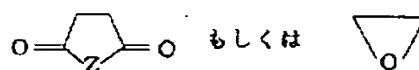
【0008】〔一般式(1)および一般式(2)において、nは0または1であり、AおよびBはそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10の1価の炭化水素基または炭素数1～10の1価のハロゲン化炭化水素基を示し、XおよびYはそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10の1価の炭化水素基、炭素数1～10の1価のハロゲン化炭化水素基または酸開裂性基を示し、かつXおよびYのうち少なくとも一つは酸開裂性基である。〕

一般式(1)および一般式(2)におけるXおよびYの

酸開裂性基としては、基 $-(CH_2)_i COOR^1$ 、 $-(CH_2)_i OCOR^2$ もしくは $-(CH_2)_i CN$ (但し、 R^1 は炭素数1～10の炭化水素基、炭素数1～10のハロゲン化炭化水素基、テトラヒドロフラン基、テトラヒドロピラン基、カルボトキシメチル基、カルボトキシエチル基、カルボトキシプロピル基もしくはトリアルキルシリル基(但し、アルキル基の炭素数は1～4である。))を示し、 R^2 は炭素数1～10の炭化水素基または炭素数1～10のハロゲン化炭化水素基を示し、iは0～4の整数である。)、またはXおよびYが脂環式骨格中の炭素原子と結合して形成した、式

【0009】

【化7】



【0010】(但し、Zは $-O-$ または $-N(R^3)-$ (但し、 R^3 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～8のアルキル基もしくは炭素数1～4の $-SO_2R^4$ (但し、 R^4 は炭素数1～4のアルキル基もしくは炭素数1～4のハロゲン化アルキル基である。))を示す。)で表される含酸素複素環構造あるいは含窒素複素環構造が好ましい。一般式

(1)および一般式(2)におけるXおよびYの好ましい酸開裂性基において、基 $-(CH_2)_i COOR^1$ としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、n-ペンチルオキシカルボニル基、n-ヘキシルオキシカルボニル基、n-ヘプチルオキシカルボニル基、n-オクチルオキシカルボニル基、n-デシルオキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、4-t-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル基、シクロヘプチルオキシカルボニル基、シクロオクチルオキシカルボニル基等の(シクロ)アルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル基、4-t-ブチルフェノキシカルボニル基、1-ナフチルオキシカルボニル基等のアリーロキシカルボニル基；ベンジルオキシカルボニル基、4-t-ブチルベンジルオキシカルボニル基等のアラルキルオキシカルボニル基；メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、n-プロポキシカルボニルメチル基、イソプロポキシカルボニルメチル基、n-ブトキシカルボニルメチル基、2-メチルプロポキシカルボニルメチル基、1-メチルプロポキシカルボニルメチル基、t-ブトキシカルボニルメチル基、シクロヘキシルオキシカルボニルメチル基、4-t-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニルメチル基等の(シクロ)アルコキシカルボニルメチル基；フェノキシカルボニルメチル基、1-ナフチルオキシカルボニルメチル基等のアリーロキシカルボニルメチル基；ベンジルオキ

シカルボニルメチル基、4-*t*-ブチルベンジルオキシカルボニルメチル基等のアラルキルオキシカルボニルメチル基；2-メトキシカルボニルエチル基、2-エトキシカルボニルエチル基、2-*n*-プロポキシカルボニルエチル基、2-イソプロポキシカルボニルエチル基、2-*n*-ブトキシカルボニルエチル基、2-(2-メチルプロポキシ)カルボニルエチル基、2-(1-メチルプロポキシ)カルボニルエチル基、2-*t*-ブトキシカルボニルエチル基、2-シクロヘキシルオキシカルボニルエチル基、2-(4-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル)エチル基等の(シクロ)アルコキシカルボニルエチル基；2-フェノキシカルボニルエチル基、2-(1-ナフチルカルボニル)エチル基等の2-アリーロキシカルボニルエチル基；2-ベンジルオキシカルボニルエチル基、2-(4-*t*-ブチルベンジルオキシカルボニル)エチル基等の2-アラルキルオキシカルボニルエチル基等を挙げることができる。これらの基のうち、基-COOR¹に相当するものが好ましく、さらに好ましくは(シクロ)アルコキシカルボニル基であり、特に好ましくはメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基である。

【0011】また、基-(CH₂)₄OCOR²としては、例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、バレリルオキシ基、カプロイルオキシ基、ヘプタノイルオキシ基、オクタノイルオキシ基、ノナノイルオキシ基、デカノイルオキシ基、ウンデカノイルオキシ基、シクロヘキシルカルボニルオキシ基、4-*t*-ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシ基等の(シクロ)アシロキシ基；ベンゾイルオキシ基、4-*t*-ブチルベンゾイルオキシ基、1-ナフトイルオキシ基等のアリールカルボニルオキシ基；ベンジルカルボニルオキシ基、4-*t*-ブチルベンジルカルボニルオキシ基等のアラルキルカルボニルオキシ基；アセチルオキシカルボニルメチル基、プロピオニルオキシカルボニルメチル基、ブチリルオキシカルボニルメチル基、シクロヘキシルカルボニルオキシメチル基、4-*t*-ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシメチル基等の(シクロ)アシロキシメチル基；ベンゾイルオキシメチル基、1-ナフトイルオキシメチル基等のアリールカルボニルオキシメチル基；ベンジルカルボニルオキシメチル基、4-*t*-ブチルベンジルカルボニルオキシメチル基等のアラルキルカルボニルオキシメチル基；2-アセチルオキシエチル基、2-プロピオニルオキシエチル基、2-ブチリルオキシエチル基、2-シクロヘキシルカルボニルオキシエチル基、2-(4-*t*-ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシ)エチル基等の2-(シクロ)アシロキシエチル基；2-ベンゾイルオキシエチル基、2-(1-ナフトイルオキシ)エチル基等の2-アリールカルボニルオキシエチル基；2-ベンジルカルボニルオキシエチル

基、2-(4-*t*-ブチルベンジルカルボニルオキシ)エチル基等の2-アラルキルカルボニルオキシエチル基等を挙げることができる。また、基-(CH₂)₄CNとしては、例えば、シアノ基、シアノメチル基、2-シアノエチル基、2-シアノプロピル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等を挙げることができる。

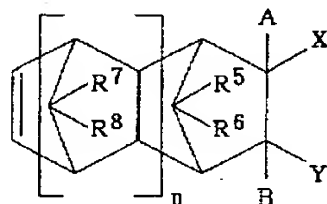
【0012】さらに、一般式(1)および一般式(2)におけるA、B、XおよびYのハロゲン原子としては、例えば、F、Cl、Br、I等を挙げることができ、また炭素数1~10の1価の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の(シクロ)アルキル基；フェニル基、4-*t*-ブチルフェニル基、1-ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、4-*t*-ブチルベンジル基等のアラルキル基等を挙げることができる。また炭素数1~10の1価のハロゲン化炭化水素基としては、例えば、前記炭素数1~10の1価の炭化水素基のハロゲン化誘導体を挙げることができる。樹脂(A)において、一般式(1)または一般式(2)で表される脂環式骨格は、それぞれ1種以上存在することができ、また一般式(1)で表される脂環式骨格と一般式(2)で表される脂環式骨格とが併存することもできる。

【0013】主鎖に一般式(1)または一般式(2)で表される脂環式骨格を有する樹脂(A)(以下、「樹脂(AI)」という。)は、例えば、下記(イ)~(ホ)の方法等により製造することができる。

(イ) 下記一般式(7)で表される少なくとも1種のノルボルネン誘導体(以下、「ノルボルネン誘導体(a)」という。)を、場合により、開環共重合が可能な少なくとも1種の他の不飽和脂環式化合物とともに、開環(共)重合する工程を経る方法、

【0014】

【化8】



... (7)

【0015】〔一般式(7)において、n、A、B、XおよびYは一般式(1)および一般式(2)と同義であり、R⁵、R⁶、R⁷およびR⁸はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10の1価の炭化水素基または炭素数1~10の1価のハロゲン化炭化水素基を示す。〕

(ロ) 少なくとも1種のノルボルネン誘導体(a)と、

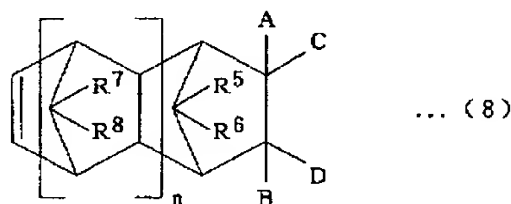
エチレン、無水マレイン酸等の共重合可能な 1 種以上の不飽和化合物とを、ラジカル共重合する方法、(ハ) 前記 (イ) または (ロ) の方法により得られた各樹脂を、常法により部分的に加水分解および／または加溶媒分解する方法、(ニ) 前記 (ハ) の方法により得られた樹脂中のカルボキシル基あるいはヒドロキシル基を、常法により少なくとも部分的にエステル化して、基 $-\text{COOR}^1$ あるいは $-\text{OCOR}^2$ (以下、これらの基をまとめて「開裂性エステル基」という。) を新たに導入する方法、

(ホ) 下記一般式(8)で表される少なくとも1種のノルボルネン誘導体(以下、「ノルボルネン誘導体

(b) 」という。)を開環(共)重合あるいはラジカル共重合して得られた(共)重合体中のカルボキシル基あるいはヒドロキシル基を、常法により少なくとも部分的にエステル化して、酸開裂性エステル基を導入する工程を経る方法。

【 0 0 1 6 】

【化9】



【0017】〔一般式(8)において、n、AおよびBは一般式(1)および一般式(2)と同義であり、R⁵、R⁶、R⁷およびR⁸は一般式(7)と同義であり、CおよびDはそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10の1価の炭化水素基、炭素数1~10の1価のハロゲン化炭化水素基、-(CH₂)_iCOOHまたは-(CH₂)_iOHを示し、かつCおよびDのうち少なくとも一つは-(CH₂)_iCOOHまたは-(CH₂)_iOHであり、iは一般式(1)および一般式(2)の酸開裂性基におけるiと同義である。〕

さらに、前記 (ハ) ~ (ホ) の方法により得られた各樹脂は、(ヘ) 樹脂中のカルボキシル基あるいはヒドロキシル基をさらにエステル化して、他の酸開裂性基を導入する方法等により変性することもできる。

【0018】以下、前記（イ）～（ヘ）の方法について、順次説明する。まず、前記（イ）の方法において、一般式（7）における R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 のハロゲン原子、炭素数1～10の1価の炭化水素基および炭素数1～10の1価のハロゲン化炭化水素基としては、例えば、前記一般式（1）および一般式（2）について例示した基と同様のものを挙げることができる。

【0019】ノルボルネン誘導体(a)のうち、一般式(7)のnが0である化合物の具体例としては、5-メトキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-エトキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-n-プロポキシカルボニルビス

クロ〔 2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-イソプロポキシカルボニルビシクロ〔 2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-n-プロトキシカルボニルビシクロ〔 2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-(2-メチルプロポキシ)カルボニルビシクロ〔 2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-(1-メチルプロポキシ)カルボニルビシクロ〔 2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-t-プロトキシカルボニルビシクロ〔 2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-シクロヘキシルオキシカルボニルビシクロ〔 2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-(4'-t-ブチルシクロヘキシルオキシ)カルボニルビシクロ〔 2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-フェノキシカルボニルビシクロ〔 2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-テトラヒドロフランオキシカルボニルビシクロ〔 2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルビシクロ〔 2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-アセチルオキシビシクロ〔 2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-シアノビシクロ〔 2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、

【0020】 5-メチル-5-メトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-エトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-n-プロポキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-イソプロポキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-n-ブトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-(2-メチルプロポキシ)カルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-(1-メチルプロポキシ)カルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-t-ブトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-シクロヘキシルオキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-(4'-t-ブチルシクロヘキシルオキシ)カルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-フェノキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-アセチルオキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-シアノビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(メトキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(エトキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(n-プロポキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(イソプロポキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(n-ブトキシカルボニル)ビシクロ[2.2.

1] ヘプト-2-エン、5, 6-ジ (t-ブトキシカルボニル) ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5, 6-ジ (フェノキシカルボニル) ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5, 6-ジ (テトラヒドロフラニルオキシカルボニル) ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5, 6-ジ (テトラヒドロピラニルオキシカルボニル) ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5, 6-ジカルボキシアンハイドライドビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-2-エン等を挙げることができる。

【0021】また、ノルボルネン誘導体 (a) のうち、一般式 (7) の n が 1 である誘導体の具体例としては、8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-エトキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-n-プロポキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-n-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-(2-メチルプロポキシ) カルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-(1-メチルプロポキシ) カルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-t-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-シクロヘキシルオキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-(4'-t-ブチルシクロヘキシルオキシ) カルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-フェノキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、8-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、8-アセチルオキシテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-シアノテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、

【0022】8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-エトキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-n-プロポキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-イソプロポキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-n-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8

10
-メチル-8-(2-メチルプロポキシ) カルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-(1-メチルプロポキシ) カルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-t-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-シクロヘキシルオキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-(4'-t-ブチルシクロヘキシルオキシ) カルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-フェノキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、8-メチル-8-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、8-メチル-8-アセチルオキシテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-シアノテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8, 9-ジ (メトキシカルボニル) テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8, 9-ジ (エトキシカルボニル) テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8, 9-ジ (n-プロポキシカルボニル) テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8, 9-ジ (イソプロポキシカルボニル) テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8, 9-ジ (n-ブトキシカルボニル) テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8, 9-ジ (t-ブトキシカルボニル) テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8, 9-ジ (シクロヘキシルオキシカルボニル) テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8, 9-ジ (フェノキシカルボニル) テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8, 9-ジ (テトラヒドロフラニルオキシカルボニル) テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、8, 9-ジ (テトラヒドロピラニルオキシカルボニル) テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、8, 9-ジカルボキシアンハイドライドテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン等を挙げることができる。本発明において、前記ノルボルネン誘導体 (a) を 2 種以上混合して使用する場合は、一般式 (7) の n が 0 である化合物と n が 1 である化合物とを併用することが好ましい。

【0023】さらに、ノルボルネン誘導体 (a) との開環共重合が可能な他の不飽和脂環式化合物の具体例としては、ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-2-エン、ビシ

11

クロ[2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボキシ
 リックアシド、5-メチルビシクロ[2. 2. 1] ヘプ
 ト-2-エン-5-カルボキシリックアシド、5-メチ
 ルビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-エチ
 ルビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-2-エン、テトラシ
 クロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]ドデカ-3-エ
 ン、テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]ドデ
 カ-3-エン-8-カルボキシリックアシド、8-メチ
 ルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]ドデカ
 -3-エン-8-カルボキシリックアシド、8-メチル
 テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]ドデカ-
 3-エン、8-エチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}.
 1^{7.10}]ドデカ-3-エン、8-フルオロテトラ
 シクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]ドデカ-3-エ
 ン、8-フルオロメチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}.
 1^{7.10}]ドデカ-3-エン、8-ジフルオロメチ
 ルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]ドデカ
 -3-エン、8-トリフルオロメチルテトラシクロ[
 4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]ドデカ-3-エン、8-
 ペンタフルオロエチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}.
 1^{7.10}]ドデカ-3-エン、8、8-ジフルオロ
 テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]ドデカ-
 3-エン、8、9-ジフルオロテトラシクロ[4. 4.
 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]ドデカ-3-エン、8、8-ビス
 (トリフルオロメチル) テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}.
 1^{7.10}]ドデカ-3-エン、8、9-ビス (トリ
 フルオロメチル) テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}.
 1^{7.10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-トリフル
 オロメチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}
]ドデカ-3-エン、8、8、9-トリフルオロテトラ
 シクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]ドデカ-3-エ
 ン、8、8、9-トリス (トリフルオロメチル) テトラ
 シクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]ドデカ-3-エ
 ン、8、8、9-テトラフルオロテトラシクロ[
 4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]ドデカ-3-エン、8、
 8、9-テトラキス (トリフルオロメチル) テトラ
 シクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]ドデカ-3-エ
 ン、8、8-ジフルオロ-9、9-ビス (トリフルオロ
 メチル) テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]ド
 デカ-3-エン、8、9-ジフルオロ-8、9-ビス
 (トリフルオロメチル) テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}.
 1^{7.10}]ドデカ-3-エン、8、8、9-トリフル
 オロ-9-トリフルオロメチルテトラシクロ[4.
 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]ドデカ-3-エン、8、8、
 9-トリフルオロ-9-トリフルオロメチルテトラシ
 クロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]ドデカ-3-エ
 ン、8、8、9-トリフルオロ-9-ペンタフルオロ
 プロキシテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]ド
 デカ-3-エン、8-フルオロ-8-ペンタフルオロ
 エチル-9、9-ビス (トリフルオロメチル) テトラシ

12

クロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]ドデカ-3-エ
 ン、8、9-ジフルオロ-8-ヘプタフルオロイソプロ
 ピル-9-トリフルオロメチルテトラシクロ[4. 4.
 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]ドデカ-3-エン、8-クロロ-
 8、9、9-トリフルオロテトラシクロ[4. 4. 0.
 1^{2.5}. 1^{7.10}]ドデカ-3-エン、8、9-ジクロロ
 -8、9-ビス (トリフルオロメチル) テトラシクロ[
 4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]ドデカ-3-エン、8-
 (2, 2, 2-トリフルオロカルボキシエチル) テトラ
 シクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]ドデカ-3-エ
 ン、8-メチル-8- (2, 2, 2-トリフルオロカル
 ボキシエチル) テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}
]ドデカ-3-エン、

【0024】シクロブテン、シクロペンテン、シクロオ
 クテン、1, 5-シクロオクタジエン、1, 5, 9-シ
 クロドデカトリエン、ノルボルネン、5-エチリデンノ
 ルボルネン、5-メチルノルボルネン、ジシクロペンタ
 ジエン、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2.6}]デカ-8-
 エン、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2.6}]デカ-3-エ
 ン、トリシクロ[4. 4. 0. 1^{2.6}]ウンデカ-3-
 エン、トリシクロ[6. 2. 1. 0^{1.8}]ウンデカ-9-
 エン、トリシクロ[6. 2. 1. 0^{1.8}]ウンデカ-
 4-エン、テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}.
 1^{7.10}. 0^{1.6}]ドデカ-3-エン、8-メチルテトラ
 シクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}. 0^{1.6}]ドデカ
 -3-エン、8-エチリデンテトラシクロ[4. 4.
 0. 1^{2.5}. 1^{7.12}]ドデカ-3-エン、8-エチリデ
 ンテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}. 0^{1.6}
]ドデカ-3-エン、ペンタシクロ[6. 5. 1.
 1^{3.6}. 0^{2.7}. 0^{9.13}]ペンタデカ-4-エン、ペン
 タシクロ[7. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{9.12}. 0^{8.13}]ペン
 タデカ-3-エン等を挙げることができる。樹脂 (A
 I) において、前記他の不飽和脂環式化合物に由来する
 繰返し単位の含有量は、樹脂 (A I) 中の全繰返し単位
 に対して、通常、50モル%以下、好ましくは40モル
 %以下、さらに好ましくは30モル%以下である。この
 場合、他の不飽和脂環式化合物に由来する繰返し単位の
 含有量が50モル%を超えると、ドライエッチング耐性
 が低下する傾向がある。

【0025】(イ)の方法における開環 (共) 重合は、
 例えば、メタセシス触媒を使用し、適当な溶媒中で実施
 することができる。このようなメタセシス触媒は、通
 常、W、MoまたはReの化合物の群から選ばれる少な
 くとも1種 (以下、「特定遷移金属化合物」という。) と、
 デミングの周期律表IA、IIA、IIIA、IVAある
 いはIVB族金属の化合物からなり、金属-炭素結合また
 は金属-水素結合を有する化合物の群から選ばれる少な
 くとも1種 (以下、「特定有機金属化合物等」とい
 う。) との組み合わせからなる。特定遷移金属化合物とし
 ては、例えば、W、MoまたはReのハロゲン化物、オ

キシハロゲン化物、アルコキシハロゲン化物、アルコキシド、カルボン酸塩、(オキシ)アセチルアセトネート、カルボニル錯体、アセトニトリル錯体、ヒドリド錯体や、これらの化合物の誘導体等を挙げることができる。これらの化合物のうち、WまたはMoの化合物、より具体的にはWまたはMoのハロゲン化物、オキシハロゲン化物またはアルコキシハロゲン化物が、重合活性、実用性等の観点から好ましい。また、特定遷移金属化合物は、適当な錯化剤、例えば、トリフェニルホスフィン ($P(C_6H_5)_3$)、ピリジン (NC_5H_5) 等により配位された化合物であることもできる。特定遷移金属化合物の具体例としては、 WCl_6 、 WCl_5 、 WCl_4 、 WBr_6 、 WF_6 、 WI_6 、 $MoCl_5$ 、 $MoCl_4$ 、 $MoCl_3$ 、 $ReCl_3$ 、 $WOCl_4$ 、 $WOCl_3$ 、 $WOBr_3$ 、 $MoOCl_3$ 、 $MoOBr_3$ 、 $ReOCl_3$ 、 $ReOBr_3$ 、 $WCl_2(OC_2H_5)_4$ 、 $W(OC_2H_5)_6$ 、 $MoCl_3(OC_2H_5)_2$ 、 $Mo(OC_2H_5)_5$ 、 $WO_2(acac)_2$ (但し、acacはアセチルアセトネート残基を示す。)、 $MoO_2(acac)_2$ 、 $W(OCOR)_5$ (但し、OCORはカルボン酸残基を示す。)、 $Mo(OCOR)_5$ 、 $W(CO)_6$ 、 $Mo(CO)_6$ 、 $Re_2(CO)_{10}$ 、 $WCl_5 \cdot P(C_6H_5)_3$ 、 $MoCl_5 \cdot P(C_6H_5)_3$ 、 $ReOBr_3 \cdot P(C_6H_5)_3$ 、 $WCl_5 \cdot NC_5H_5$ 、 $W(CO)_5 \cdot P(C_6H_5)_3$ 、 $W(CO)_3 \cdot (CH_3CN)_3$ 等を挙げることができる。これらの化合物のうち、特に WCl_6 、 $MoCl_5$ 、 $WCl_2(OC_2H_5)_4$ 、 $MoCl_3(OC_2H_5)_2$ 等が好ましい。前記特定遷移金属化合物は、単独でまたは2種以上を組み合わせる使用することができる。また、メタセシス触媒を構成する特定遷移金属化合物成分は、重合系内で反応して特定遷移金属化合物を生成する2種以上の化合物の混合物として使用することもできる。

【0026】次に、特定有機金属化合物等の具体例としては、 $n-C_4H_9Li$ 、 $n-C_6H_{11}Na$ 、 C_6H_5Na 、 CH_3MgI 、 C_2H_5MgBr 、 CH_3MgBr 、 $n-C_3H_7MgCl$ 、 $t-C_4H_9MgCl$ 、 $CH_2=CHCH_2MgCl$ 、 $(C_2H_5)_2Zn$ 、 $(C_2H_5)_2Cd$ 、 $CaZn(C_2H_5)_4$ 、 $(CH_3)_3B$ 、 $(C_2H_5)_3B$ 、 $(n-C_4H_9)_3B$ 、 $(CH_3)_3Al$ 、 $(CH_3)_2AlCl$ 、 CH_3AlCl_2 、 $(CH_3)_3Al_2Cl_3$ 、 $(C_2H_5)_3Al$ 、 $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ 、 $(C_2H_5)_2Al \cdot O(C_2H_5)_2$ 、 $(C_2H_5)_2AlCl$ 、 $C_2H_5AlCl_2$ 、 $(C_2H_5)_2AlH$ 、 $(C_2H_5)_2AlOC_2H_5$ 、 $(C_2H_5)_2AlCN$ 、 $LiAl(C_2H_5)_2$ 、 $(n-C_3H_7)_3Al$ 、 $(i-C_4H_9)_3Al$ 、 $(i-C_4H_9)_2AlH$ 、 $(n-C_6H_{13})_3Al$ 、 $(n-C_8H_{17})_3Al$ 、 $(C_6H_5)_3Al$ 、 $(CH_3)_4Ga$ 、 $(CH_3)_4Sn$ 、 $(n-C_4H_9)_4Sn$ 、 $(C_2H_5)_3SnH$ 、 LiH 、 NaH 、 B_2H_6 、 $NaBH_4$ 、 AlH_3 、 $LiAlH_4$ 、 TiH_4 等を挙げることができる。これらの化合物のうち、 $(CH_3)_3Al$ 、 $(CH_3)_2AlCl$ 、 CH_3AlCl_2 、 $(CH_3)_3Al_2Cl_3$ 、 $(C_2H_5)_3Al$ 、 $(C_2H_5)_2AlCl$ 、 $C_2H_5AlCl_2$ 、 $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ 、 $(C_2H_5)_2AlH$ 、 $(C_2H_5)_2AlOC_2H_5$ 、 $(C_2H_5)_2AlCN$ 、 $(n-C_3H_7)_3Al$ 、 $(i-C_4H_9)_3Al$ 、 $(i-C_4H_9)_2AlH$ 、 $(n-C_6H_{13})_3Al$ 、 $(n-C_8H_{17})_3Al$ 、 $(C_6H_5)_3Al$ 等が好ましい。前記特定有機金属化合物等は、単独でまたは2種以上を組み合わせる使用することができる。特定遷移金属化合物と特定有機金属化合物等との量的関係は、金属原子比として、通常、特定遷移金属化合物：特定有機金属化合物等が、通常、1：1～1：100、好ましくは1：2～1：50の範囲である。

【0027】前記特定遷移金属化合物と特定有機金属化合物等との組み合わせからなる触媒には、触媒活性を高めるため、下記活性化剤①～⑨の1種以上をさらに添加することもできる。

活性化剤①： B 、 BF_3 、 BCl_3 、 $B(O-n-C_4H_9)_3$ 、 $BF_3 \cdot O(CH_3)_2$ 、 $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ 、 $BF_3 \cdot O(n-C_4H_9)_2$ 、 $BF_3 \cdot 2C_6H_5OH$ 、 $BF_3 \cdot 2CH_3COOH$ 、 $BF_3 \cdot CO(NH_2)_2$ 、 $BF_3 \cdot N(C_2H_4OH)_3$ 、 $BF_3 \cdot$ ピペリジン、 $BF_3 \cdot NH_2C_2H_5$ 、 B_2O_3 、 H_3BO_3 等のほう素化合物； $Si(OC_2H_5)_4$ 、 $Si(Cl)_4$ 等のけい素化合物、

活性化剤②：アルコール類、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、

活性化剤③：水、

活性化剤④：酸素、

活性化剤⑤：アルデヒド類、ケトン類等のカルボニル化合物や、それらのオリゴマーまたはポリマー、

活性化剤⑥：エチレンオキシド、エピクロロヒドリン、オキサタン等の環状エーテル類、

活性化剤⑦： N,N -ジメチルホルムアミド、 N,N -ジメチルアセトアミド等のアミド類；アニリン、モルホリン、ピペリジン等のアミン類；アゾベンゼン等のアゾ化合物、

活性化剤⑧： N -ニトロソジメチルアミン、 N -ニトロソジフェニルアミン等の N -ニトロソ化合物、

活性化剤⑨：トリクロロメラミン、 N -クロロスクシンイミド、フェニルスルフェニルクロリド等の窒素-塩素結合または硫黄-塩素結合を有する化合物。

これらの活性化剤と特定遷移金属化合物との量的関係は、使用される活性化剤の種類によって極めて多様に変化するため、一概には規定できないが、多くの場合、モル比として、活性化剤：特定遷移金属化合物が、通常、0.005：1～10：1、好ましくは0.05：1～3.0：1の範囲である。

【0028】(イ)の方法における開環(共)重合によって得られる樹脂(AI)の平均分子量は、メタセシス触媒の種類や濃度、重合温度、溶媒の種類や量、モノマー濃度等の反応条件を変えることにより調節することができるが、適当な分子量調節剤を反応系に適量添加して調節することが好ましい。前記分子量調節剤としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等の α -オレフィン類；1,3-ブタジエン、1,4-ペンタジエン等の α 、 ω -ジオレフィン類；スチレン、 α -メチルスチレン等のビニル芳香族化合物；アセチレン類；塩化アリル、酢酸アリル、トリメチルアリロキシシラン等の極性アリル化合物等を挙げることができる。これらの分子量調節剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。分子量調節剤の使用量は、全モノマー1モルに対して、通常、0.005～2モル、好ましくは0.02～1.0モル、さらに好ましくは0.03～0.7モルである。

また、(イ)の方法に使用される溶媒としては、例えば、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、*n*-ノナン、*n*-デカン等のアルカン類；シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；クロロブタン、ブromoヘキサン、ジクロロエタン、ヘキサメチレンジブromid、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-ブチル、プロピオン酸メチル等の飽和カルボン酸エステル類等を挙げることができる。これらの溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0029】また、前記(ロ)の方法におけるラジカル共重合は、例えば、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、アゾ化合物等のラジカル重合触媒を使用し、適当な溶媒中で実施することができる。(ロ)の方法に使用される溶媒としては、例えば、前記(イ)の方法について例示した溶媒のほか、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。これらの溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。また、前記(ハ)の方法における加水分解率は、通常、10～100モル%、好ましくは20～95モル%である。また、前記(ニ)の方法による酸開裂性エステル基の導入率は、通常、10～70モル%、好ましくは20～60モル%である。また、前記

(ホ)の方法において、一般式(8)におけるCおよびDのハロゲン原子、炭素数1～10の1価の炭化水素基および炭素数1～10の1価のハロゲン化炭化水素基としては、例えば、前記一般式(1)および一般式(2)について例示した基と同様のものを挙げることができる。ノルボルネン誘導体(b)としては、前記ノルボルネン誘導体(a)について例示した化合物中のエステル基をカルボキシル基またはヒドロキシル基に転換した化合物を挙げることができる。本発明においては、ノルボルネン誘導体(b)を2種以上混合して使用する場合も、一般式(8)の*n*が0である化合物と*n*が1である化合物とを併用することが好ましい。(ホ)の方法に使用される(共)重合体は、前記(イ)または(ロ)の方法により得られた各樹脂(AI)を加水分解して得ることができ、あるいは別途合成してもよい。(ホ)の方法による酸開裂性エステル基の導入率は、通常、10～70モル%、好ましくは20～60モル%である。さらに、前記(ヘ)の方法において、他の酸開裂性基としては、例えば、メトキシメチルオキシ基、エトキシメチルオキシ基、*n*-プロポキシメチルオキシ基、イソプロポキシメチルオキシ基、*n*-ブトキシメチルオキシ基、*t*-ブトキシメチルオキシ基、フェノキシメチルオキシ基、トリクロロエトキシメチルオキシ基等の線状アセタール基；テトラヒドロフランオキシ基、テトラヒドロ

ピラニルオキシ基等の環状アセタール基；イソプロポキシカルボニルオキシ基、2-ブテニルオキシカルボニルオキシ基、*t*-ブトキシカルボニルオキシ基、1-メチル-2-プロペニルオキシカルボニルオキシ基、シクロヘキシルオキシカルボニルオキシ基、2-シクロヘキセニルオキシカルボニルオキシ基等のカーボネート基；トリメトキシメチルオキシ基、トリエトキシメチルオキシ基、トリ*n*-プロポキシメチルオキシ基、メトキシジエトキシメチルオキシ基等のオルソカーボネート基；メチルエーテル基、エチルエーテル基、*n*-プロピルエーテル基、イソプロピルエーテル基、*n*-ブチルエーテル基、2-メチルプロピルエーテル基、1-メチルプロピルエーテル基、*t*-ブチルエーテル基、シクロヘキシルエーテル基、*t*-ブチルシクロヘキシルエーテル基等の(シクロ)アルキルエーテル基；アリルエーテル基、2-ブテニルエーテル基、2-シクロヘキセニルエーテル基、1-メチル-2-プロペニルエーテル基等のアルケニルエーテル基；ベンジルエーテル基、*t*-ブチルベンジルエーテル基等のアラルキルエーテル基；ビニルエーテル基、1-プロペニルエーテル基、1-ブテニルエーテル基、1,3-ブタジエニルエーテル基、フェニルビニルエーテル基等のエノールエーテル基等を挙げることができる。(ヘ)の方法による他の酸開裂性基の導入反応の例としては、(ヘ-1)各樹脂中のカルボキシル基と2,3-ジヒドロ-4*H*-ピランとの付加反応によるエステル化反応、(ヘ-2)各樹脂中のヒドロキシル基と2,3-ジヒドロ-4*H*-ピランとの付加反応によるエーテル化反応、(ヘ-3)各樹脂中のヒドロキシル基とジアルキルジカーボネートとの反応によるエステル化反応等を挙げることができる。(ヘ)の方法による他の酸開裂性基の導入率は、通常、10～70モル%、好ましくは20～60モル%である。

【0030】本発明における樹脂(A)としては、放射線に対する透明性の観点から、炭素・炭素不飽和結合の少ないものが好ましい。このような樹脂(A)は、例えば、前記(イ)の方法または前記(ホ)の開環(共)重合する方法における適宜の段階で、あるいはこれらの方法に続いて、水素付加、水付加、ハロゲン付加、ハロゲン化水素付加等の付加反応を行うことによって得ることができ、特に水素付加反応させることにより得られる前記樹脂(AI)が好ましい。また、前記(ロ)の方法および前記(ホ)のラジカル(共)重合する方法により得られる樹脂(A)は、実質的に炭素・炭素不飽和結合をもたないものである。前記水素付加させた樹脂(AI)における水素付加率は、好ましくは70%以上、さらに好ましくは90%以上、特に好ましくは100%である。前記水素付加反応に使用される触媒としては、例えば、通常のオレフィン性化合物の水素付加反応に用いられているものを使用することができる。このような水素付加触媒のうち、不均一系触媒としては、例えば、Pd、

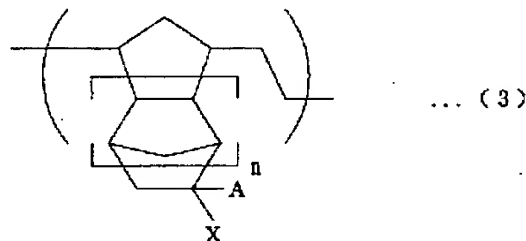
17

Pt、Ni、Rh、Ru等の貴金属を、カーボン、シリカ、アルミナ、チタニア等の担体に担持させた固体触媒等を挙げることができる。これらの不均一系触媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。また、均一系触媒としては、例えば、ナフテン酸ニッケル／トリエチルアルミニウム系、ニッケルアセチルアセトナート／トリエチルアルミニウム系、オクテン酸コバルト／*n*-ブチルリチウム系、チタノセンジクロリド／ジエチルアルミニウムモノクロリド系や、酢酸ロジウム、クロロトリス（トリフェニルホスフィン）ロジウム等のロジウム系等を挙げることができる。これらの均一系触媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。前記水素付加触媒のうち、不均一系触媒が、反応活性が高く、反応後の触媒除去も容易であり、得られる樹脂（A I）の色調が優れる点で好ましい。水素付加反応は、通常、常圧～300気圧、好ましくは3～200気圧の水素ガス雰囲気下において、通常、0～200℃、好ましくは20～180℃で実施することができる。

【0031】本発明における樹脂（A I）としては、特に下記樹脂（A II）、樹脂（A III）および樹脂（A IV）が好ましい。樹脂（A II）は、下記一般式（3）で表される繰返し単位を含有する樹脂である。

【0032】

【化3】



【0033】〔一般式（3）において、*n*は0または1であり、Aは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10の1価の炭化水素基または炭素数1～10の1価のハロゲン化炭化水素基を示し、Xは酸開裂性基を示す。〕

一般式（3）において、Aのハロゲン原子、炭素数1～10の1価の炭化水素基または炭素数1～10の1価のハロゲン化炭化水素基およびXの酸開裂性基としては、例えば、前記一般式（1）および一般式（2）について例示した基と同様のものを挙げることができる。樹脂

（A II）としては、Xの酸開裂性基が一般式（1）および一般式（2）における酸開裂性基について挙げた基- $(CH_2)_3COOR^1$ からなる樹脂が好ましく、さらに好ましくはXの酸開裂性基が基- $COOR^1$ からなる樹脂であり、特に好ましくはXの酸開裂性基が、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、*n*-ペンチルオキシカルボニル基、*n*-ヘキシルオ

18

キシカルボニル基、*n*-ヘプチルオキシカルボニル基、*n*-オクチルオキシカルボニル基、*n*-デシルオキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、4-*t*-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル基、シクロヘプチルオキシカルボニル基、シクロオクチルオキシカルボニル基等の

（シクロ）アルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル基、4-*t*-ブチルフェノキシカルボニル基、1-ナフチルオキシカルボニル基等のアリーロキシカルボニル基；ベンジルオキシカルボニル基、4-*t*-ブチルベンジルオキシカルボニル基等のアラルキルオキシカルボニル基からなる樹脂である。樹脂（A II）において、一般式（3）で表される繰返し単位は1種以上存在することができる。

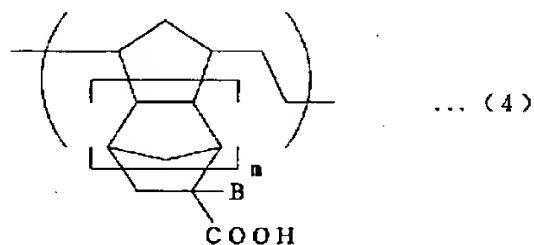
【0034】また、樹脂（A III）は、下記一般式（3）で表される繰返し単位および下記一般式（4）で表される繰返し単位を含有するランダム共重合体である。

【0035】

【化3】

【0036】

【化4】



【0037】〔一般式（3）および一般式（4）において、*n*および*m*はそれぞれ独立に0または1であり、AおよびBはそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10の1価の炭化水素基または炭素数1～10の1価のハロゲン化炭化水素基を示し、Xは酸開裂性基を示す。〕

一般式（3）および一般式（4）において、AおよびBのハロゲン原子、炭素数1～10の1価の炭化水素基または炭素数1～10の1価のハロゲン化炭化水素基、並びにXの酸開裂性基としては、例えば、前記一般式

（1）および一般式（2）について例示した基と同様のものを挙げることができる。樹脂（A III）としては、Xの酸開裂性基が一般式（1）および一般式（2）における酸開裂性基について挙げた基- $(CH_2)_3COOR^1$ からなる樹脂が好ましく、さらに好ましくはXの酸開裂性基が基- $COOR^1$ からなる樹脂であり、特に好ましくはXの酸開裂性基が、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、*n*-ペンチルオキシカルボニル基、*n*-ヘキシルオキシカルボニル基、*n*-ヘ

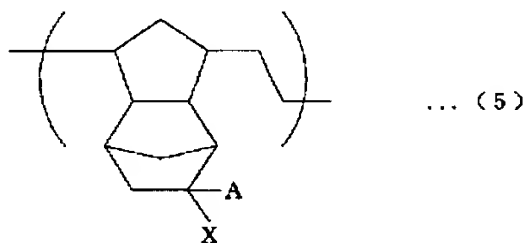
ブチルオキシカルボニル基、*n*-オクチルオキシカルボニル基、*n*-デシルオキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、4-*t*-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル基、シクロヘプチルオキシカルボニル基、シクロオクチルオキシカルボニル基等の(シクロ)アルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル基、4-*t*-ブチルフェノキシカルボニル基、1-ナフチルオキシカルボニル基等のアリーロキシカルボニル基；ベンジルオキシカルボニル基、4-*t*-ブチルベンジルオキシカルボニル基等のアラキルオキシカルボニル基からなる樹脂である。樹脂(AIII)における一般式(3)で表される繰返し単位と一般式(4)で表される繰返し単位とのモル比は、通常、20/80~95/5、好ましくは30/70~90/10である。樹脂(AIII)において、一般式

(3)で表される繰返し単位および一般式(4)で表される繰返し単位は、それぞれ1種以上存在することができる。

【0038】また、樹脂(AIV)は、下記一般式(5)で表される繰返し単位および下記一般式(6)で表される繰返し単位を含有するランダム共重合体である。

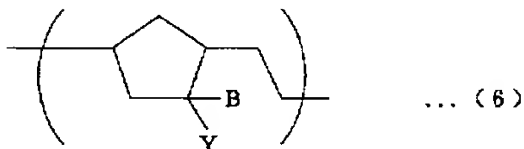
【0039】

【化5】



【0040】

【化6】



【0041】〔一般式(5)および一般式(6)において、AおよびBはそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10の1価の炭化水素基または炭素数1~10の1価のハロゲン化炭化水素基を示し、XおよびYはそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10の1価の炭化水素基、炭素数1~10の1価のハロゲン化炭化水素基または酸開裂性基を示し、かつXおよびYのうち少なくとも一つは酸開裂性基である。〕

一般式(5)および一般式(6)において、A、B、XおよびYのハロゲン原子、炭素数1~10の1価の炭化水素基または炭素数1~10の1価のハロゲン化炭化水素基、並びにXおよびYの酸開裂性基としては、例えば、前記一般式(1)および一般式(2)について例示

した基と同様のものを挙げることができる。樹脂(AI)としては、XおよびYの酸開裂性基が一般式(1)および一般式(2)における酸開裂性基について挙げた基-(CH₂)_nCOOR¹からなる樹脂が好ましく、さらに好ましくはXおよびYの酸開裂性基が基-COOR¹からなる樹脂であり、特に好ましくはXおよびYの酸開裂性基が、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、*n*-ペンチルオキシカルボニル基、*n*-ヘキシルオキシカルボニル基、*n*-ヘプチルオキシカルボニル基、*n*-オクチルオキシカルボニル基、*n*-デシルオキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、4-*t*-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル基、シクロヘプチルオキシカルボニル基、シクロオクチルオキシカルボニル基等の(シクロ)アルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル基、4-*t*-ブチルフェノキシカルボニル基、1-ナフチルオキシカルボニル基等のアリーロキシカルボニル基；ベンジルオキシカルボニル基、4-*t*-ブチルベンジルオキシカルボニル基等のアラキルオキシカルボニル基からなる樹脂である。樹脂(AIV)における一般式(5)で表される繰返し単位と一般式(6)で表される繰返し単位とのモル比は、通常、5/95~95/5、好ましくは10/90~90/10である。樹脂(AIV)において、一般式(5)で表される繰返し単位および一般式(6)で表される繰返し単位は、それぞれ1種以上存在することができる。

【0042】本発明における樹脂(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という。)は、通常、5,000~300,000、好ましくは5,000~200,000、さらに好ましくは10,000~100,000である。この場合、樹脂(A)のMwが5,000未満では、レジストとしての耐熱性が低下する傾向があり、また300,000を超えると、レジストとしての現像性が低下する傾向がある。また、本発明における樹脂(A)のガラス転移点は、好ましくは80~180℃、さらに好ましくは90~170℃の範囲にある。この場合、樹脂(A)のガラス転移点が80~180℃の範囲にあることにより、レジストとしての耐熱性、感度等が特に優れた感放射線性樹脂組成物を得ることができる。本発明において、樹脂(A)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0043】さらに、本発明における樹脂(A)、好ましくは樹脂(AI)、特に好ましくは樹脂(AII)、樹脂(AIII)および樹脂(AIV)は、不純物が少ないほど好ましい。この不純物は、主に各樹脂を製造する際に使

用される触媒に由来するものであり、レジストとしての観点から特に考慮すべき不純物の例としては、ふっ素、塩素、臭素等のハロゲンや、デミングの周期律表IV族、V族、VI族、VII族およびVIII族の金属等を挙げることができる。この場合、樹脂中の残留ハロゲンの含有量を3ppm以下、特に2ppm以下とし、また残留金属の含有量を300ppb以下、特に100ppb以下とすることが好ましく、さらに残留ハロゲンの含有量を3ppm以下、特に2ppm以下とし、かつ残留金属の含有量を300ppb以下、特に100ppb以下とすることが好ましい。これらの不純物の含有量を前記値以下とすることにより、レジストとしての感度、解像度、プロセス安定性等に加え、本発明の感放射線性樹脂組成物を用いて半導体を製造する際の歩留り等がさらに改善される。樹脂中の不純物を低減する方法としては、残留ハロゲンの場合、(a)樹脂溶液の純水による洗浄あるいは液々抽出、(b)樹脂溶液の純水による洗浄あるいは液々抽出と限外ろ過、遠心分離等の物理的精製法との組み合わせや、(c)これらの方法で純水の代わりにアルカリ性水溶液あるいは酸性水溶液を使用する方法等を挙げることができる。また、残留金属の場合は、前記(a)～(c)の方法と同様の方法に加えて、(d)樹脂を、酸化、還元、配位子交換、対イオン交換等により処理して、樹脂中の残留金属の溶剤あるいは水への溶解性を著しく高めてから、前記(a)～(c)の方法で処理する方法等を挙げることができる。これらの不純物を低減する処理は、樹脂を製造する重合後の適宜の段階で実施することができる。

【0044】(B) 酸発生剤

本発明において使用される(B)放射線の照射(以下、「露光」という。)により酸を発生する感放射線性酸発生剤(以下、「酸発生剤(B)」という。)は、露光により発生した酸の作用によって、樹脂(A)および/または後述する酸開裂性添加剤中に存在する酸開裂性基を開裂させ、その結果レジスト被膜の露光部がアルカリ現像液に易溶性となり、ポジ型のレジストパターンを形成する作用を有するものである。このような酸発生剤

(B)としては、①オニウム塩、②ハロゲン含有化合物、③ジアゾケトン化合物、④スルホン化合物、⑤スルホン酸化合物等を挙げることができる。これらの酸発生剤(B)の例としては、下記のものを挙げることができる。

①オニウム塩

オニウム塩としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。好ましいオニウム塩の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフレー

ト、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムナフタレンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、(ヒドロキシフェニル)ベンゼンメチルスルホニウムトルエンスルホネート、1-(ナフチルアセトメチル)チオラニウムトリフレート、シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウムトリフレート、ジシクロヘキシル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウムトリフレート、ジメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウムトリフレート、ジメチル(4-ヒドロキシナフチル)スルホニウムトリフレート、ジメチル(4-ヒドロキシナフチル)スルホニウムトシレート、ジメチル(4-ヒドロキシナフチル)スルホニウムドデシルベンゼンスルホネート、ジメチル(4-ヒドロキシナフチル)スルホニウムナフタレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、(4-ヒドロキシフェニル)ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネート等を挙げることができる。

②ハロゲン含有化合物

ハロゲン含有化合物としては、例えば、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等を挙げることができる。好ましいハロゲン含有化合物の具体例としては、フェニル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、メトキシフェニル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、ナフチル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等の(トリクロロメチル)-s-トリアジン誘導体や、1,1-ビス(4-クロロフェニル)-2,2,2-トリクロロエタン等を挙げることができる。

③ジアゾケトン化合物

ジアゾケトン化合物としては、例えば、1,3-ジケト-2-ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物等を挙げることができる。好ましいジアゾケトンの具体例としては、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリド、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド、2,3,4,4'-テトラヒドロベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンの1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等を挙げることができる。

④スルホン化合物

スルホン化合物としては、例えば、 β -ケトスルホン、

β -スルホンルスルホンや、これらの化合物の α -ジアゾ化合物等を挙げることができる。好ましいスルホン化合物の具体例としては、4-トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホン)メタン等を挙げることができる。

⑤スルホン酸化合物

スルホン酸化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、アルキルスルホン酸イミド、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。好ましいスルホン酸化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールのトリストリフレート、ニトロベンジル-9, 10-ジオキシアントラセン-2-スルホネート、トリフルオロメタンスルホンニルビスクロ[2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、N-ヒドロキシスクシイミドトリフレート、1, 8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフレート等を挙げることができる。これらの酸発生剤(B)のうち、特に、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウムトリフレート、ジシクロヘキシル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウムトリフレート、ジメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウムトリフレート、1-(ナフチルアセトメチル)チオラニウムトリフレート、4-ヒドロキシナフチルジメチルスルホニウムトリフレート、ジメチル(4-ヒドロキシナフチル)スルホニウムトリフレート、トリフルオロメタンスルホンニルビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、N-ヒドロキシスクシイミドトリフレート、1, 8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフレート等が好ましい。本発明において、酸発生剤(B)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。酸発生剤(B)の使用量は、レジストとしての感度および現像性を確保する観点から、樹脂(A)100重量部に対して、通常、0.1~10重量部、好ましくは0.5~7重量部である。この場合、酸発生剤(B)の使用量が0.1重量部未満では、感度および現像性が低下し、また10重量部を超えると、放射線に対する透明性が低下して、矩形のレジストパターンを得られ難くなる傾向がある。

【0045】酸開裂性添加剤

樹脂(A)が、樹脂(AI)、樹脂(AII)、樹脂(AIII)および樹脂(AIV)のように、酸開裂性基を有する場合、酸の作用により開裂して、アルカリ現像液に対する親和性が向上する基を有する化合物(以下、「酸開裂性添加剤」という。)を配合することにより、化学増幅型ポジ型レジストとしてのコントラストをさらに向上させることができる。また、樹脂(A)が酸開裂性基をも

たない場合、本発明の感放射線性樹脂組成物を化学増幅型ポジ型レジストとして使用するためには、酸開裂性添加剤を配合することが必要である。このような酸開裂性添加剤としては、例えば、*t*-ブチル基で保護された水酸基および/またはカルボキシル基、テトラヒドロピラニル基で保護された水酸基および/またはカルボキシル基、3-オキシシクロヘキシル基で保護されたカルボキシル基、イソボルニル基で保護されたカルボキシル基、*t*-ブトキシカルボニル基で保護された水酸基等の酸開裂性基を少なくとも1種有する高分子化合物あるいは低分子化合物を挙げることができる。

【0046】酸開裂性添加剤のうち、高分子化合物としては、例えば、*t*-ブチル(メタ)アクリレート単位、テトラヒドロピラニル(メタ)アクリレート単位、3-オキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート単位およびイソボルニル(メタ)アクリレートの群から選ばれる繰返し単位を少なくとも1種含有する(共)重合体を挙げることができる。このような高分子化合物の具体例としては、*t*-ブチル(メタ)アクリレートの単独重合体、*t*-ブチル(メタ)アクリレート/メチル(メタ)アクリレート共重合体、*t*-ブチル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸共重合体、*t*-ブチル(メタ)アクリレート/メチル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸共重合体、*t*-ブチル(メタ)アクリレート/メチル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/アダマンチル(メタ)アクリレート共重合体、*t*-ブチル(メタ)アクリレート/メチル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/アダマンチルメチル(メタ)アクリレート共重合体、*t*-ブチル(メタ)アクリレート/メチル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/テトラシクロデカニル(メタ)アクリレート共重合体、*t*-ブチル(メタ)アクリレート/メチル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/テトラヒドロピラニル(メタ)アクリレート共重合体、*t*-ブチル(メタ)アクリレート/メチル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/3-オキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート共重合体、*t*-ブチル(メタ)アクリレート/メチル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/イソボルニル(メタ)アクリレート共重合体;テトラヒドロピラニル(メタ)アクリレートの単独重合体、テトラヒドロピラニル(メタ)アクリレート/メチル(メタ)アクリレート共重合体、テトラヒドロピラニル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸共重合体、テトラヒドロピラニル(メタ)アクリレート/メチル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/アダマンチル(メタ)アクリレート共重合体、テトラヒドロピラニル(メタ)アクリレート/メチル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/アダマンチルメチル(メタ)アクリレート共重

合体、テトラヒドロピラニル (メタ) アクリレート/メチル (メタ) アクリレート/ (メタ) アクリル酸/テトラシクロデカニル (メタ) アクリレート共重合体、テトラヒドロピラニル (メタ) アクリレート/メチル (メタ) アクリレート/ (メタ) アクリル酸/3-オキソシクロヘキシル (メタ) アクリレート共重合体、テトラヒドロピラニル (メタ) アクリレート/メチル (メタ) アクリレート/ (メタ) アクリル酸/3-オキソシクロヘキシル (メタ) アクリレート共重合体、テトラヒドロピラニル (メタ) アクリレート/メチル (メタ) アクリレート/ (メタ) アクリル酸/イソボルニル (メタ) アクリレート共重合体; 3-オキソシクロヘキシル (メタ) アクリレートの単独重合体、3-オキソシクロヘキシル (メタ) アクリレート/メチル (メタ) アクリレート共重合体、3-オキソシクロヘキシル (メタ) アクリレート/ (メタ) アクリル酸共重合体、3-オキソシクロヘキシル (メタ) アクリレート/メチル (メタ) アクリレート/ (メタ) アクリル酸共重合体、3-オキソシクロヘキシル (メタ) アクリレート/メチル (メタ) アクリレート/ (メタ) アクリル酸/アダマンチル (メタ) アクリレート共重合体、3-オキソシクロヘキシル (メタ) アクリレート/メチル (メタ) アクリレート/ (メタ) アクリル酸/アダマンチルメチル (メタ) アクリレート共重合体、3-オキソシクロヘキシル (メタ) アクリレート/メチル (メタ) アクリレート/ (メタ) アクリル酸/テトラシクロデカニル (メタ) アクリレート共重合体、3-オキソシクロヘキシル (メタ) アクリレート/メチル (メタ) アクリレート/ (メタ) アクリル酸/イソボルニル (メタ) アクリレート共重合体、イソボルニル (メタ) アクリレートの単独重合体、イソボルニル (メタ) アクリレート/メチル (メタ) アクリレート共重合体、イソボルニル (メタ) アクリレート/ (メタ) アクリル酸共重合体、イソボルニル (メタ) アクリレート/メチル (メタ) アクリレート/ (メタ) アクリル酸共重合体、イソボルニル (メタ) アクリレート/メチル (メタ) アクリレート/ (メタ) アクリル酸/アダマンチルメチル (メタ) アクリレート共重合体、イソボルニル (メタ) アクリレート/メチル (メタ) アクリレート/ (メタ) アクリル酸/テトラシクロデカニル (メタ) アクリレート共重合体、イソボルニル (メタ) アクリレート/メチル (メタ) アクリレート/ (メタ) アクリル酸/

ソボルニル (メタ) アクリレート/メチル (メタ) アクリレート/ (メタ) アクリル酸/テトラヒドロピラニル (メタ) アクリレート共重合体、イソボルニル (メタ) アクリレート/メチル (メタ) アクリレート/ (メタ) アクリル酸/3-オキソシクロヘキシル (メタ) アクリレート共重合体等を挙げることができる。これらの高分子化合物は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0047】また、酸開裂性添加剤のうち、低分子化合物の具体例としては、アダマンタンカルボン酸 t-ブチル、アダマンタンカルボン酸テトラヒドロピラニル、アダマンタンカルボン酸3-オキソシクロヘキシル、アダマンタン酢酸 t-ブチル、アダマンタン酢酸テトラヒドロピラニル、アダマンタン酢酸3-オキソシクロヘキシル; 1-ナフチル酢酸 t-ブチル、1-ナフチル酢酸テトラヒドロピラニル、1-ナフチル酢酸3-オキソシクロヘキシル、2-ナフチル酢酸 t-ブチル、2-ナフチル酢酸テトラヒドロピラニル、2-ナフチル酢酸3-オキソシクロヘキシル、1-ナフトイックアシド t-ブチル、1-ナフトイックアシドテトラヒドロピラニル、1-ナフトイックアシド3-オキソシクロヘキシル、2-ナフトイックアシド t-ブチル、2-ナフトイックアシドテトラヒドロピラニル、2-ナフトイックアシド3-オキソシクロヘキシル; コリック酸 t-ブチル、コリック酸テトラヒドロピラニル、コリック酸3-オキソシクロヘキシル; 1-t-ブトキシカルボニルオキシナフタレン、2-t-ブトキシカルボニルオキシナフタレン、1, 5-ビス (t-ブトキシカルボニルオキシ) ナフタレン、1-カルボー t-ブトキシメトキシナフタレン、2-カルボー t-ブトキシメトキシナフタレン、1, 5-ビス (カルボー t-ブトキシメトキシ) ナフタレン等を挙げることができる。これらの低分子化合物は、単独または2種以上を混合して使用することができる。また、本発明においては、酸開裂性添加剤として、高分子化合物と低分子化合物とを併用してもよい。酸開裂性添加剤の配合量は、樹脂 (A) 100重量部に対して、通常、200重量部以下、好ましくは5~150重量部である。この場合、酸開裂性添加剤の配合量が200重量部を超えると、基板への接着性が低下する傾向がある。

【0048】また、本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物は、酸発生剤 (B) から発生する酸に対してルイス塩基として作用する化合物 (以下、「ルイス塩基添加剤」という。) を配合することにより、レジストパターン側の側壁の垂直性をより効果的に改善することができる。このようなルイス塩基添加剤としては、例えば、含窒素塩基性化合物やその塩類、カルボン酸類、アルコール類等を挙げることができるが、含窒素塩基性化合物が好ましい。前記含窒素塩基性化合物の具体例としては、トリエチルアミン、トリ n-プロピルアミン、トリス n-プロピルアミン、トリ n-ブチルアミン、トリ n-ヘキシルア

ミン、トリエタノールアミン、トリフェニルアミン、アニリン、N、N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、ジフェニルアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ピロリジン、ピペリジン等のアミン化合物；イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、チアベンダゾール等のイミダゾール化合物；ピリジン、2-メチルピリジン、4-エチルピリジン、2-ヒドロキシピリジン、4-ヒドロキシピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、アクリジン等のピリジン化合物；プリン、1, 3, 5-トリアジン、トリフェニル-1, 3, 5-トリアジン、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、ウラゾール等の他の含窒素複素環化合物等を挙げることができる。これらの含窒素塩基性化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。ルイス塩基添加剤の配合量は、酸発生剤(B) 1モルに対して、通常、1モル以下、好ましくは0.05~1モルである。この場合、ルイス塩基添加剤の配合量が1モルを超えると、レジストとしての感度が低下する傾向がある。

【0049】さらに、本発明の感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、他の各種添加剤を配合することができる。このような添加剤としては、例えば、塗布性、現像性等を改良する作用を示す界面活性剤を挙げることができる。前記界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤のほか、以下商品名で、KP341(信越化学工業製)、ポリフロノ、75, 同ノ、95(共栄社油脂化学工業製)、エフトップEF301, 同EF303, 同EF352(トーケムプロダクツ製)、メガファックスF171, 同F173(大日本インキ化学工業製)、フロラードFC430, 同FC431(住友スリーエム製)、アサヒガードAG710, サーフロンス-382, 同SC-101, 同SC-102, 同SC-103, 同SC-104, 同SC-105, 同SC-106(旭硝子製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。界面活性剤の配合量は、樹脂(A)、酸発生剤(B)および酸開裂性添加剤の合計100重量部に対して、通常、2重量部以下である。また、前記以外の添加剤としては、ハレーション防止剤、接着助剤、保存安定化剤、消泡剤等を挙げることができる。

【0050】本発明の感放射線性樹脂組成物は、樹脂(A)および酸発生剤(B)を必須の構成成分とし、必要に応じて酸開裂性添加剤、ルイス塩基添加剤あるいは他の添加剤を含有するが、かかる感放射線性樹脂組成物は、特に、化学増幅型ポジ型レジストとして有用である。前記化学増幅型ポジ型レジストにおいては、露光により酸発生剤(B)から発生した酸の作用によって、樹脂(A)および/または酸開裂性添加剤中の酸開裂性基が、例えば、(ト)アルコキシカルボニル基が開裂してカルボキシル基に変換される反応、(チ)アルキルカルボニルオキシ基が開裂して水酸基に変換される反応、

(リ)シアノ基が開裂してカルボキシル基に変換される反応、(ヌ)酸無水物基が開裂してカルボキシル基に変換される反応等を生起し、その結果レジストの露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が高くなり、該露光部がアルカリ現像液によって溶解、除去され、ポジ型のレジストパターンが得られる。

【0051】組成物溶液の調製

本発明の感放射線性樹脂組成物は、その使用に際して、全固形分の濃度が、例えば5~50重量%となるように、溶剤に溶解したのち、通常、例えば孔径0.2 μ m程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。前記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、イソプロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢

酸エチル、酢酸 *n*-プロピル、酢酸 *n*-ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、*N*-メチルピロリドン、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カブロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しょう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 γ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等を挙げることができる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用される。

【0052】レジストパターン形成方法

本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、前記のようにして調製された組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予めプレベークを行ったのち、所定のレジストパターンを形成するように該レジスト被膜に露光する。その際に使用される放射線としては、KrFエキシマレーザ（波長248 nm）あるいはArFエキシマレーザ（波長193 nm）等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線の如き各種放射線を使用することができるが、好ましくはKrFエキシマレーザまたはArFエキシマレーザ、特に好ましくはArFエキシマレーザが使用される。本発明においては、露光後に加熱処理（以下、「露光後ベーク」という。）を行うことが好ましい。この露光後ベークにより、前記（ト）～

（ヌ）等の反応が円滑に進行する。露光後ベークの加熱条件は、組成物の配合組成によって変わるが、通常、30～200℃、好ましくは50～170℃である。本発明においては、感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば特公平6-12452号公報等に開示されているように、使用される基板上に有機系あるいは無機系の反射防止膜を形成しておくこともでき、また環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、例えば特開平5-188598号公報等に開示されているように、レジスト被膜上に保護膜を設けることもでき、あるいはこれらの技術を併用することもできる。次いで、露光されたレジスト被膜を現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。本発明の感放射線性樹脂組成物を化学増幅型ポジ型レジストとして使用する際の現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ

n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を溶解したアルカリ性水溶液が好ましい。該アルカリ性水溶液の濃度は、通常、10重量%以下である。この場合、アルカリ性水溶液の濃度が10重量%を超えると、未露光部も現像液に溶解し、好ましくない。また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えば有機溶剤を添加することもできる。前記有機溶剤の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、3-メチル-2-シクロペンタノン、2, 6-ジメチルシクロヘキサノン等のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、1, 4-ヘキサジオール、1, 4-ヘキサジメチロール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類や、フェノール、アセトニルアセトン、ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。これらの有機溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。有機溶剤の使用量は、アルカリ性水溶液に対して、100容量%以下が好ましい。この場合、有機溶剤の使用量が100容量%を超えると、現像性が低下し、露光部の現像残りが著しくなり、好ましくない。また、アルカリ性水溶液からなる現像液には、界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、アルカリ性水溶液からなる現像液で現像したのちは、一般に、水で洗浄して乾燥する。

【0053】

【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。実施例（但し、実施例4を除く。）および比較例における各測定・評価は、下記の要領で行った。

Mw：東ソー（株）製GPCカラム（G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本）を用い、流量1.0 ml/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。

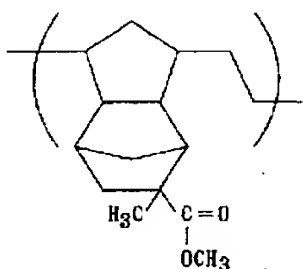
放射線透過率：各樹脂溶液または組成物溶液を石英ガラス上にスピコートした乾燥膜厚1.0 μ mのレジスト被膜について、波長248 nmあるいは波長193 nmにおける吸光度から、放射線透過率を算出して、遠紫外

オートクレーブに、樹脂（A-1）400重量部と、水素付加触媒としてクロロヒドロカルボニルトリフェニルホスフィンルテニウム0.075重量部を添加し、水素ガス圧力100kg/cm²・G、温度165℃の条件で、4時間処理して、水素添加反応を行った。次いで、

得られた反応溶液400重量部とトルエン100重量部を別の反応容器に仕込み、乳酸0.71重量部と水1.15重量部を添加して、60℃で30分間攪拌したのち、メチルアルコール260重量部を添加して、60℃でさらに1時間攪拌した。その後、反応容器を室温まで冷却し、貧溶媒相（メチルアルコール相）と良溶媒相（樹脂溶液相）とに分離させたのち、貧溶媒相のみを抜き出した。その後、抜き出したメチルアルコールの4.5重量%に相当するメチルアルコールと55重量%に相当するトルエンとを、反応容器に添加して、60℃で1時間攪拌した。その後、再び室温まで冷却して、貧溶媒相と良溶媒相とに分離させ、貧溶媒相のみを抜き出した。このメチルアルコールによる抽出操作を数回繰返したのち、良溶媒相を分離し、良溶媒相から溶媒を留去して、樹脂を回収した。次いで、この樹脂をテトラヒドロフランに再溶解したのち、大量のメチルアルコールにより再凝固させ、凝固した樹脂を減圧下で乾燥して、精製樹脂を得た。この樹脂は、NMRスペクトルにより測定した水素付加率が100%であり、下記式で表される繰返し単位からなり、Mwが15,000のランダム共重合体であった。この樹脂を、樹脂（AII-1）とする。

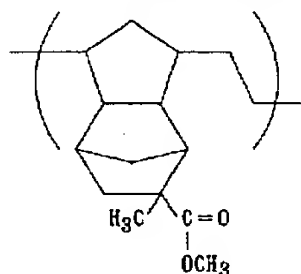
【0059】

【化12】

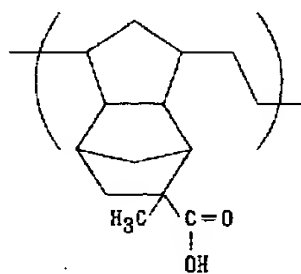


【0060】（4）加水分解

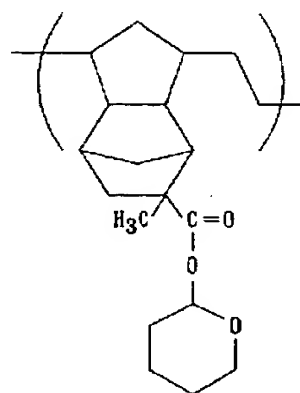
フラスコに、樹脂（AII-1）100重量部、プロピレングリコールモノエチルエーテル200重量部、蒸留水100重量部および水酸化カリウム10重量部を仕込み、窒素雰囲気中還流下で、36時間加水分解を行った。次



... (10-1)



... (10-2)

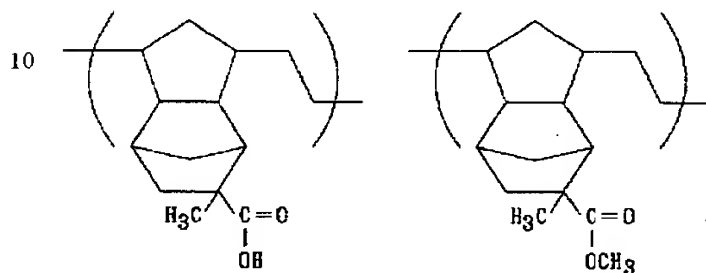


... (10-3)

いで、反応溶液を冷却したのち、水酸化カリウムに対して1.1当量のしゅう酸2水和物を溶解した水溶液中に滴下して、樹脂を凝固させた。この樹脂は、赤外吸収スペクトルにより測定した加水分解率が80%であり、下記各式で表される繰返し単位からなるランダム共重合体であった。この樹脂を、樹脂（AIII-1）とする。

【0061】

【化13】



【0062】（5）保護基の導入

フラスコに、樹脂（AIII-1）100重量部、乾燥テトラヒドロフラン200重量部、ジヒドロピラン100重量部およびp-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩2重量部を仕込み、窒素雰囲気中室温で、36時間攪拌した。次いで、酢酸エチル200重量部と蒸留水400重量部を添加し、攪拌したのち、静置して、有機層を分離させた。この有機層を数回水で洗浄したのち、テトラヒドロフランと過剰のジヒドロピランを留去し、真空下で乾燥して、精製樹脂を得た。この樹脂は、赤外吸収スペクトルにより測定したテトラヒドロピランエステル基によるエステル化率が95%であり、下記式（10-1）～（10-3）で表される繰返し単位からなり、各繰返し単位のモル比が、（10-1）／（10-2）／（10-3）＝20／4／76であり、Mwが18,000のランダム共重合体であった。この樹脂を、樹脂（AIII-2）とする。

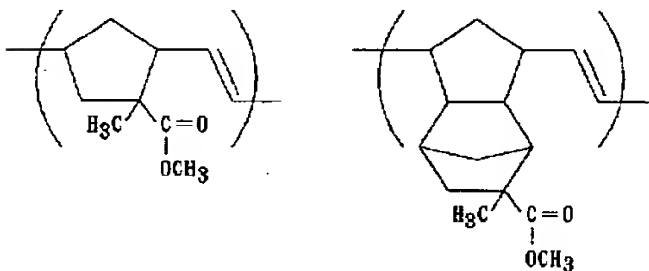
【0063】

【化14】

合成例 1 の (2) で用いたセパابلフラスコに、窒素気流下で、5-メチル-5-メトキシカルボニルピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン 60 重量部、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン 40 重量部、1-ヘキセン (分子量調節剤) 25 重量部、1,2-ジクロロエタン 400 重量部、メタセシス触媒としてトリエチルアルミニウムのクロロベンゼン溶液 (濃度 1.5 モル/リットル) 0.6 重量部と六塩化タングステンのクロロベンゼン溶液 (濃度 10.025 モル/リットル) 4 重量部を仕込み、80℃で3時間開環共重合させた。重合終了後、重合溶液に大量のメタノールを加えて共重合体を凝固させ、凝固した共重合体をろ別し、真空乾燥して、下記各式で表される繰返し単位からなるランダム共重合体 (収率 92 重量%) を得た。この共重合体を、樹脂 (A-2) とする。

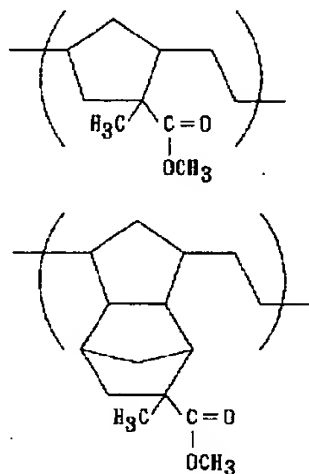
【0065】

【化15】



【0066】 (2) 水素付加

オートクレープに、樹脂 (A-2) 100 重量部と、水素付加触媒として活性炭に担持させたロジウム (ロジウム含有率 5 重量%) 10 重量部を加えたのち、テトラヒドロフラン 2000 重量部に溶解し、水素圧を 150 kg/cm² として、150℃で5時間水素添加反応を行った。反応後、反応容器中の水素ガスを放出し、さらに反応溶液から水素添加触媒をろ別したのち、メタノールを



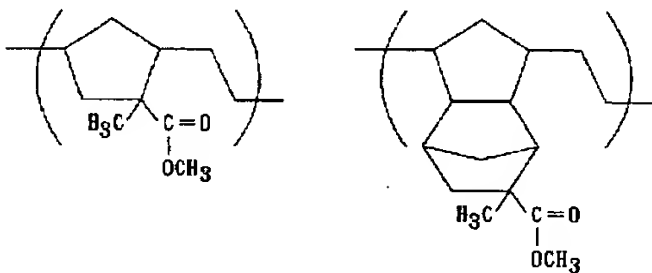
【0070】 (4) 保護基の導入

フラスコ内で、樹脂 (AIII-3) 100 重量部を酢酸エチル 400 重量部に溶解し、さらに 3,4-ジヒドロ-2

加えて、水素添加樹脂を凝固させた。次いで、この樹脂をテトラヒドロフランに再溶解したのち、メタノールを加えて樹脂を再凝固させ、凝固した樹脂をろ別し、真空乾燥して、精製樹脂を得た。この樹脂は、赤外吸収スペクトルおよびNMRスペクトルにより測定した水素付加率が100%であり、下記各式で表される繰返し単位からなるランダム共重合体であった。この樹脂を、樹脂 (AIV-1) とする。

【0067】

【化16】

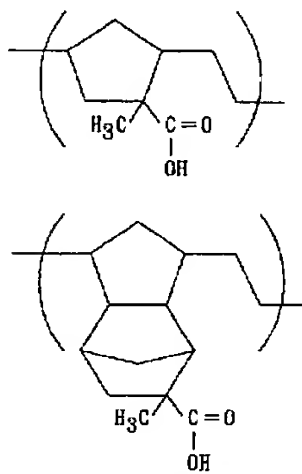


【0068】 (3) 加水分解

オートクレープ内で、樹脂 (AIV-1) 100 重量部をテトラヒドロフラン 300 重量部に溶解し、さらに水 10 重量部、85 重量%水酸化カリウム 10 重量部を加えたのち、140℃で、8時間加水分解反応を行った。次いで、反応溶液を冷却し、しょう酸二水和物の 10 重量%水溶液 200 重量部を加えて中和したのち、メチルイソブチルケトン 500 重量部により樹脂を抽出した。その後、樹脂溶液層を2回水洗したのち、n-ヘキサンに注いで樹脂を凝固させ、凝固した樹脂をろ別し、真空乾燥して、精製樹脂を得た。この樹脂は、赤外吸収スペクトルにより測定した加水分解率が70%であり、下記各式で表される繰返し単位からなるランダム共重合体であった。この樹脂を、樹脂 (AIII-3) とする。

【0069】

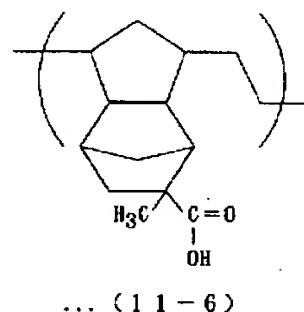
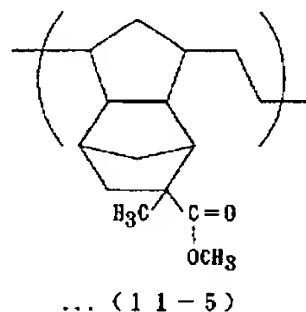
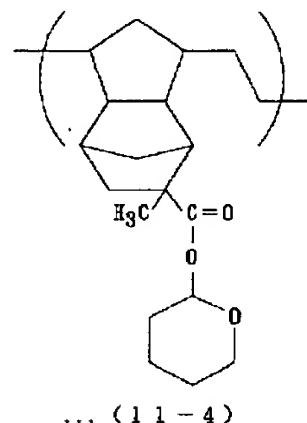
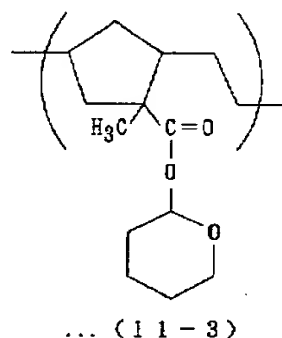
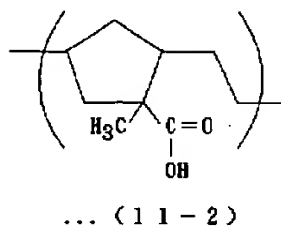
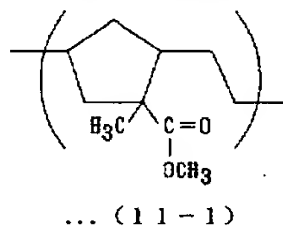
【化17】



H-ピラン 50 重量部、反応触媒として p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩 3 重量部を加えて、25℃で8時間反応を行った。次いで、水を加えたのち水層を分離

37

する操作を3回繰返して、酸成分を除去した。得られた樹脂溶液をn-ヘキサンに注いで、樹脂を凝固させ、凝固した樹脂をろ別し、真空乾燥して、精製樹脂を得た。この樹脂は、赤外吸収スペクトルにより測定したテトラヒドロピラニルオキシカルボニル基によるエステル化率が85%であり、下記式(11-1)～(11-6)で表される繰返し単位からなり、各繰返し単位のモル比 *



【0072】合成例3

(1) 重合

合成例1の(2)で用いたセパラブルフラスコに、窒素気流下で、5-メチル-5-t-ブトキシカルボニルピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン70重量部と8,9-ジカルボキシアニハイドライドテトラシクロ[4.4.0.1^{2,6}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン30重量部、1-ヘキセン(分子量調節剤)20重量部、1,2-ジクロロエタン400重量部、メタセシス触媒としてジエチルアルミニウムクロライドのn-ヘキサン溶液(濃度10重量%)1.7重量部と六塩化タングステンのクロロベンゼン溶液(濃度2重量%)1.8重量部とパラアルデヒドの1,2-ジクロロエタン溶液(濃度10重量%)0.1重量部を仕込み、60℃で7時間開環共重合させた。重合終了後、重合溶液に大量のメタノールを加えて共重合体を凝固させ、凝固した共重合体をろ別し、真空乾燥して、下記各式で表される繰返し単位からなるランダム共重合体(収率94重量%)を得た。この共重合体を、樹脂(A-3)とする。

【0073】

【化19】

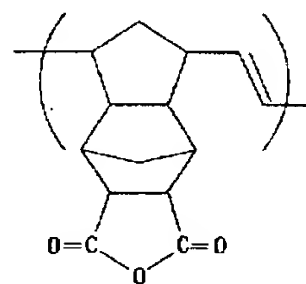
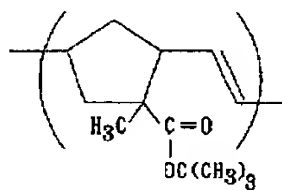
38

*が、(11-1)/(11-2)/(11-3)/(11-4)/(11-5)/(11-6)=20/6/39/21/11/3であり、Mwが32,000のランダム共重合体であった。この樹脂を、樹脂(AIII-4)とする。

【0071】

【化18】

30



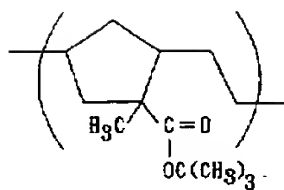
【0074】(2) 水素付加

樹脂(A-3)を、合成例2の(2)と同様にして、水素付加および精製処理を行った。この樹脂は、赤外吸収スペクトルおよびNMRスペクトルにより測定した水素付加率が100%であり、下記式(12-1)～(12-2)で表される繰返し単位からなり、各繰返し単位のモル比が、(12-1)/(12-2)=72/28であり、Mwが29,000のランダム共重合体であった。この樹脂を、樹脂(AII-2)とする。

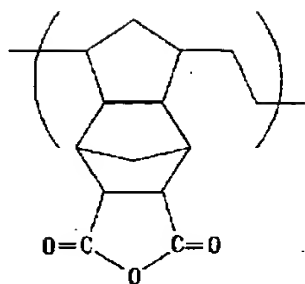
【0075】

【化20】

39



... (12-1)



... (12-2)

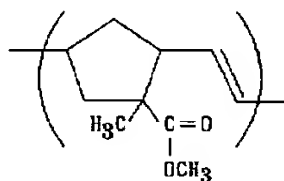
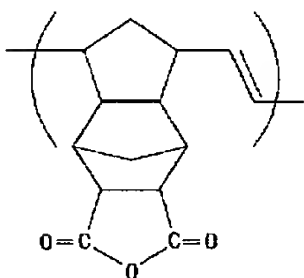
【0076】合成例4

(1) 重合

モノマーとして5-メチル-5-メトキシカルボニルピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン70重量部と8,9-ジカルボキシアニドテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン30重量部、分子量調節剤として1-ヘキセン20重量部を用いた以外は、合成例2の(1)と同様にして、下記各式で表される繰返し単位からなるランダム共重合体(収率90重量%)を得た。この共重合体を、樹脂(A-4)とする。

【0077】

【化21】

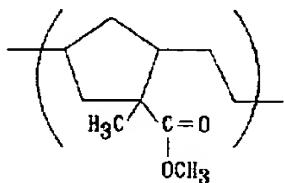
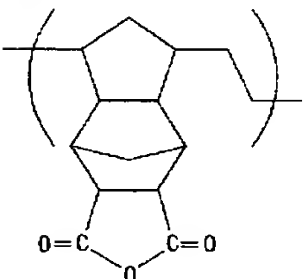


【0078】(2) 水素付加

樹脂(A-4)を、合成例2の(2)と同様にして、水素付加および精製処理を行った。この樹脂は、赤外吸収スペクトルおよびNMRスペクトルにより測定した水素付加率が100%であり、下記各式で表される繰返し単位からなり、Mwが27,000のランダム共重合体であった。この樹脂を、樹脂(AII-3)とする。

【0079】

【化22】



【0080】(3) 加水分解

フラスコ内で、樹脂(AII-3)100重量部をテトラヒ

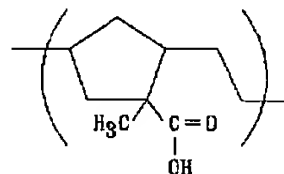
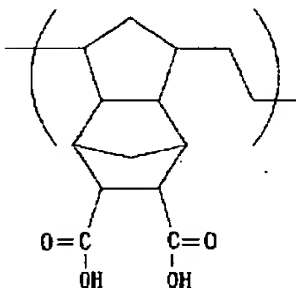
40

ドロフラン200重量部に溶解し、さらに水100重量部を加えたのち、還流下で12時間加水分解反応を行った。次いで、反応溶液からテトラヒドロフランと水を除去して、樹脂を得た。この樹脂は、赤外吸収スペクトルにより測定した加水分解率が100%であり、下記各式で表される繰返し単位からなるランダム共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-5)とする。

【0081】

【化23】

10



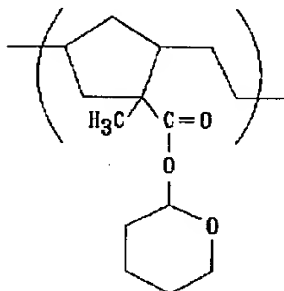
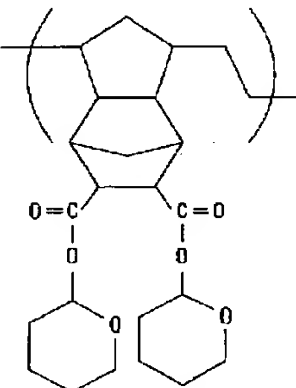
【0082】(4) 保護基の導入

フラスコ内で、樹脂(A-5)100重量部を酢酸エチル100重量部に溶解し、さらに3,4-ジヒドロ-2H-ピラン50重量部、反応触媒としてp-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩2.5重量部を加えて、25℃で14時間反応を行った。次いで、水を加えたのち水層を分離する操作を3回繰返して、酸成分を除去した。得られた樹脂溶液をn-ヘキサンに注いで、樹脂を凝固させ、凝固した樹脂をろ別し、真空乾燥して、精製樹脂を得た。この樹脂は、赤外吸収スペクトルにより測定したテトラヒドロピラニルオキシカルボニル基によるエステル化率が100%であり、下記式(13-1)~(13-2)で表される繰返し単位からなり、各繰返し単位のモル比が、(13-1)/(13-2)=22/78であり、Mwが25,000のランダム共重合体であった。この樹脂を、樹脂(AII-4)とする。

【0083】

【化24】

40



... (13-1)

... (13-2)

【0084】合成例5

(1) 重合

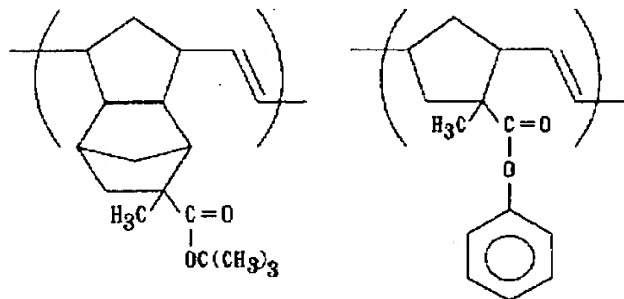
モノマーとして8-メチル-8-tert-ブトキシカルボニ

41

ルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン70重量部と5-メチル-5-フェノキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン30重量部、分子量調節剤として1-ヘキセン18重量部を用いた以外は、合成例2の(1)と同様にして、下記各式で表される繰返し単位からなるランダム共重合体(収率95重量%)を得た。この共重合体を、樹脂(A-6)とする。

【0085】

【化25】

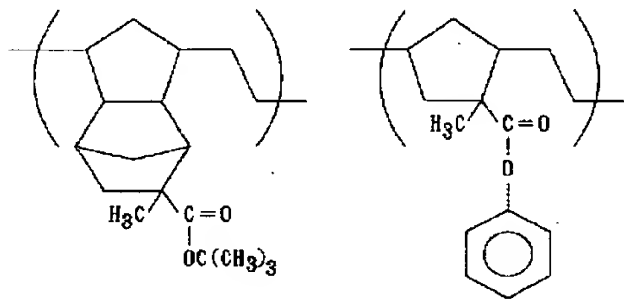


【0086】(2) 水素付加

樹脂(A-6)を、合成例2の(2)と同様にして、水素付加および精製処理を行った。この樹脂は、赤外吸収スペクトルおよびNMRスペクトルにより測定した水素付加率が100%であり、下記各式で表される繰返し単位からなるランダム共重合体であった。この樹脂を、樹脂(AIV-2)とする。

【0087】

【化26】



【0088】(3) 加水分解

フラスコ内で、樹脂(AIV-2)100重量部をテトラヒドロフラン200重量部に溶解し、さらに2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液50重量部を加えたのち、還流下で12時間加水分解反応を行った。次いで、反応溶液を冷却し、しゅう酸二水和物の10重量%水溶液15重量部を加えて中和したのち、酢酸エチル400重量部により樹脂を抽出した。その後、樹脂溶液層を3回水洗したのち、樹脂溶液をn-ヘキサンに注いで、樹脂を凝固させ、凝固した樹脂をろ別し、真空乾燥して、精製樹脂を得た。この樹脂は、NMRスペクトルにより、フェノキシカルボニル基が定量的に加水分解したことが確認され、下記式(14-1)~(1

10

20

30

40

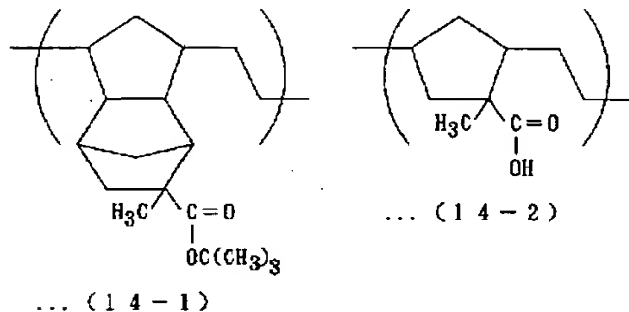
50

42

4-2)で表される繰返し単位からなり、各繰返し単位のモル比が、(14-1)/(14-2)=18/82であり、Mwが31,000のランダム共重合体であった。この樹脂を、樹脂(AIII-5)とする。

【0089】

【化27】



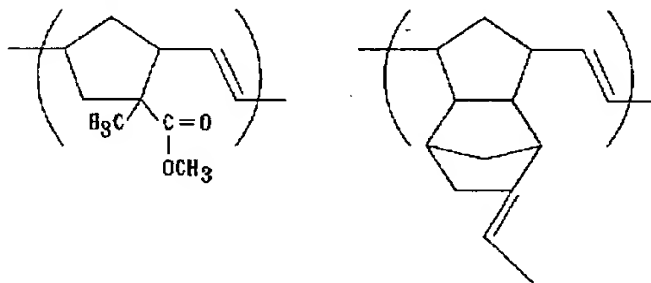
【0090】合成例6

(1) 重合

合成例1の(2)で用いたセパブルフラスコに、窒素気流下で、5-メチル-5-メトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン70重量部、8-エチリデンテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,12}]ドデカ-3-エン30重量部、1-ヘキセン(分子量調節剤)15重量部、1,2-ジクロロエタン400重量部、メタセシス触媒としてトリエチルアルミニウムのクロロベンゼン溶液(濃度1.5モル/リットル)0.6重量部と六塩化タングステンのクロロベンゼン溶液(濃度10.025モル/リットル)4重量部を仕込み、80℃で3時間開環共重合させた。重合終了後、重合溶液に大量のメタノールを加えて共重合体を凝固させ、凝固した共重合体をろ別し、真空乾燥して、下記各式で表される繰返し単位からなるランダム共重合体(収率87重量%)を得た。この共重合体を、樹脂(A-7)とする。

【0091】

【化28】



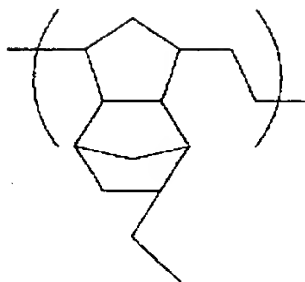
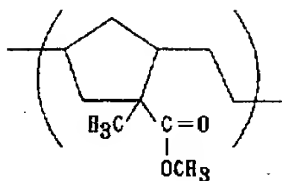
【0092】(2) 水素付加

樹脂(A-7)を、合成例2の(2)と同様にして、水素付加および精製処理を行った。この樹脂は、赤外吸収スペクトルおよびNMRスペクトルにより測定した水素付加率が100%であり、下記各式で表される繰返し単位からなるランダム共重合体であった。この樹脂を、樹脂(AII-5)とする。

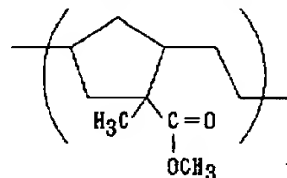
43

【0093】

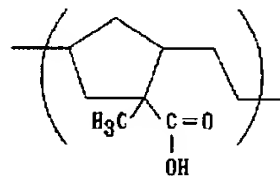
【化29】



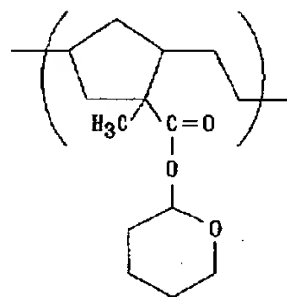
【0094】(3) 加水分解および保護基の導入
樹脂(AII-5)を、合成例2の(3)と同様にして加水*



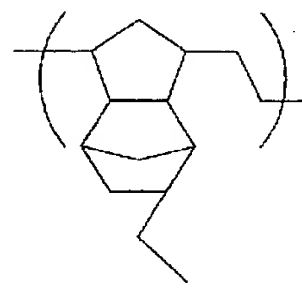
... (15-1)



... (15-2)



... (15-3)



... (15-4)

【0096】合成例7

(1) 重合

合成例2の(1)で用いたセパラブルフラスコに、窒素気流下で、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン216重量部、無水マレイン酸98重量部、アゾビスイソブチロニトリル16.4重量部、テトラヒドロフラン157重量部を仕込み、80℃で18時間共重合させた。重合終了後、反応溶液を大量のメタノール中に注いで、共重合体を凝固させた。次いで、凝固した共重合体をテトラヒドロフランに再溶解したのち、大量のn-ヘキサン中に注いで、共重合体を再度凝固させ、凝固した共重合体をろ別し、真空乾燥して、下記式で表される繰返し単位からなり、Mwが4,500の交互共重合体(収率55重量%)を得た。この共重合体を、樹脂(AII-a)とする。

【0097】

【化31】

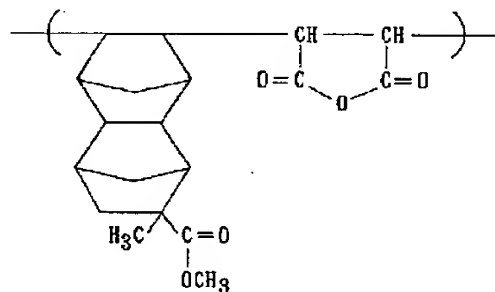
44

*分解反応を行ったのち、合成例2の(4)と同様にしてエステル化反応を行った。この樹脂は、赤外吸収スペクトルにより測定したテトラヒドロピラニル基によるエステル化率が70%であり、下記式(15-1)~(15-4)で表される繰返し単位からなり、各繰返し単位のモル比が、(15-1)/(15-2)/(15-3)/(15-4)=21/19/45/15であり、Mwが33,000のランダム共重合体であった。この樹脂を、樹脂(AIII-6)とする。

10 【0095】

【化30】

30

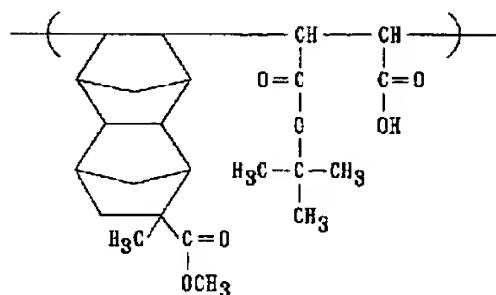


【0098】(2) 加溶媒分解

40 フラスコ内で、樹脂(AII-a)100重量部を、乾燥したt-ブチルアルコール500重量部に溶解したのち、窒素雰囲気下、還流下で12時間反応させることにより、樹脂中の酸無水物基を加溶媒分解させてハーフエステルに変換して、下記式で表される繰返し単位からなり、Mwが5,400の交互共重合体を得た。この共重合体は、赤外吸収スペクトルおよびNMRスペクトルにより測定した結果、ハーフエステル化反応がほぼ定量的に進行していた。この共重合体を、樹脂(AII-b)とする。

50 【0099】

【化32】



【0100】合成例8

(1) 5-*t*-ブトキシカルボニルピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンおよび8-*t*-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エンの合成

内容積2リットルのオートクレーブに、*t*-ブチルアクリレート256.3g、ジシクロペンタジエン264.4g、トルエン1040gを仕込み、170℃以上の温度で5時間、反応を行った。次いで、反応生成物を抜き出して、トルエンを留去したのち、蒸留塔を用い、8.0 Torr、87℃で蒸留して、純度99.9重量%の5-*t*-ブトキシカルボニルピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンを250g得た。また、同一の蒸留塔を用い、0.07 Torr、97~102℃で蒸留して、純度99.9重量%の8-*t*-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エンを100g得た。

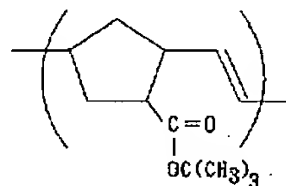
(2) 重合

合成例1の(2)で用いたセパラブルフラスコに、窒素気流下で、5-*t*-ブトキシカルボニルピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン40重量部、1-ヘキセン

(分子量調節剤)26重量部、トルエン80重量部を仕込み、80℃に加熱した。次いで、メタセシス触媒としてトリエチルアルミニウムのトルエン溶液(濃度0.123モル/リットル)5.4重量部とWCl₆のトルエン溶液(濃度0.025モル/リットル)3.4重量部を加え、80℃で3時間攪拌して重合して、下記式で表される繰返し単位からなる樹脂(収率60重量%)の溶液を得た。この樹脂を、樹脂(A-10)とする。

【0101】

【化33】



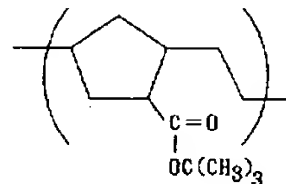
【0102】(3) 水素添加

樹脂(A-10)を、合成例1の(3)と同様にして、水素付加および精製処理を行って、NMRスペクトルにより

測定した水素付加率が100%であり、下記式で表される繰返し単位からなり、Mwが42,000の樹脂を得た。この樹脂を、樹脂(AII-6)とする。

【0103】

【化34】



【0104】(4) 不純物の低減

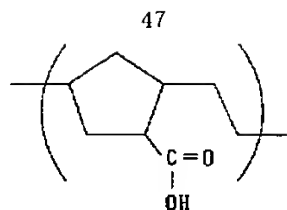
樹脂(AII-6)のトルエン溶液を、トリエタノールアミンの5重量%水溶液と混合し、70℃で12時間攪拌したのち、静置分離させて、水層を除去した。この操作を10回繰返ししたのち、3回水洗した。次いで、樹脂層からメチルアルコールにより樹脂を再凝固させ、凝固した樹脂をろ過し、乾燥した。この樹脂を、樹脂(AII-6a)とする。樹脂(AII-6a)は、残留タングステン、残留アルミニウムおよび残留ルテニウムそれぞれの含有量が250ppb以下であり、残留塩素の含有量が50ppb以下であった。これに対して、樹脂(AII-6)は、残留タングステンの含有量が6ppmであり、残留塩素の含有量が10ppmであった。樹脂(AII-6a)および樹脂(AII-6)の残留金属の含有量の定量は、各樹脂をマッフル炉で焼成して、灰化したのち、セイコー電子工業(株)製SPS7700誘導結合プラズマ発光分光分析装置を用いて行った。また、残留塩素の含有量の定量は、アルミニウム皿上に形成した各樹脂のフィルムについて、フィリップス社製蛍光X線装置PW1404型を用いて行った。

(5) 加水分解

フラスコに、樹脂(AII-6a)100重量部、プロピレングリコールモノエチルエーテル200重量部および20重量%硫酸10重量部を仕込み、窒素雰囲気中還流下で、8時間加水分解を行った。次いで、反応溶液を冷却したのち、水200重量部および酢酸エチル200重量部を加えて、抽出操作を行った。その後、水200重量部にて3回水洗したのち、大量の*n*-ヘキサン中に滴下して、樹脂を再凝固させ、凝固した樹脂を、減圧下で乾燥した。この樹脂は、赤外吸収スペクトルにより測定した結果、加水分解反応が定量的に進行しており、下記式で表される繰返し単位からなる樹脂であった。この樹脂を、樹脂(A-11)とする。

【0105】

【化35】

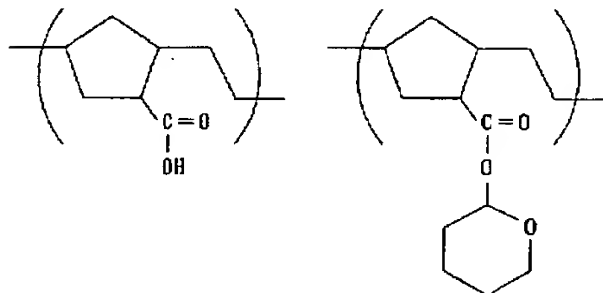


【0106】(6) 保護基の導入

フラスコに、樹脂(A-11) 100重量部、乾燥テトラヒドロフラン200重量部、ジヒドロピラン100重量部およびp-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩2重量部を仕込み、窒素雰囲気中室温で、48時間攪拌した。次いで、酢酸エチル200重量部と蒸留水400重量部を添加し、攪拌したのち、静置して、有機層を分離させた。この有機層を数回水で洗浄したのち、テトラヒドロフランと過剰のジヒドロピランを留去し、真空下で乾燥して、精製樹脂を得た。この樹脂は、赤外吸収スペクトルにより測定したテトラヒドロピランエステル基によるエステル化率が98%であり、下記式(16-1)～(16-2)で表される繰返し単位からなり、各繰返し単位のモル比が、(16-1)/(16-2)=2/9 8であり、Mwが25,000、ガラス転移点が95℃のランダム共重合体であった。この樹脂を、樹脂(AII-7)とする。

【0107】

【化36】



(16-1)

(16-2)

【0108】合成例9

(1) 重合

合成例1の(2)で用いたセパラブルフラスコに、窒素気流下で、合成例8の(1)で得た5-tert-ブトキシカルボニルビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン60重量部と8-tert-ブトキシカルボニルテトラクロ[4, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{7,10}]ドデカ-3-エン20重量部、1-ヘキセン(分子量調節剤)12重量部、トルエン160重量部を仕込み、80℃に加熱した。次いで、メタセシス触媒としてトリエチルアルミニウムのトルエン溶液(濃度0.123モル/リットル)15重量部とWCl₆のトルエン溶液(濃度0.025モル/リットル)9.3重量部を加え、80℃で3時間攪拌して重合して、下記各式で表される繰返し単位からなるランダム

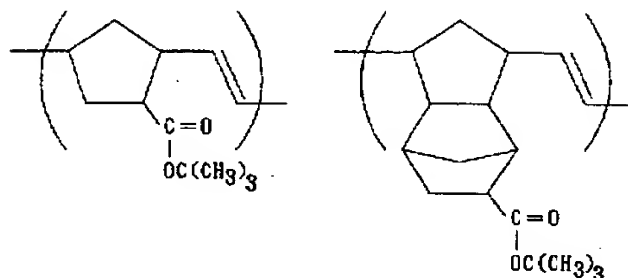
50

48

共重合体(収率50重量%)の溶液を得た。この樹脂を、樹脂(A-12)とする。

【0109】

【化37】

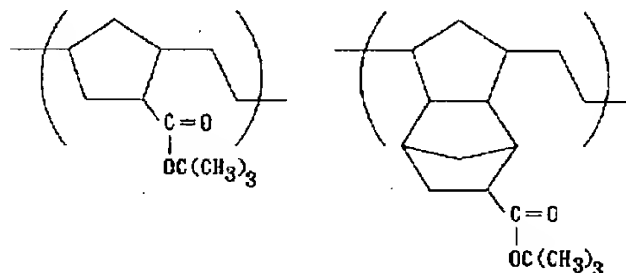


【0110】(2) 水素添加

樹脂(A-12)を、合成例1の(3)と同様にして、水素付加および精製処理を行って、NMRスペクトルにより測定した水素付加率が100%であり、下記各式で表される繰返し単位からなり、Mwが34,000のランダム共重合体を得た。この樹脂を、樹脂(AIV-3)とする。

【0111】

【化38】



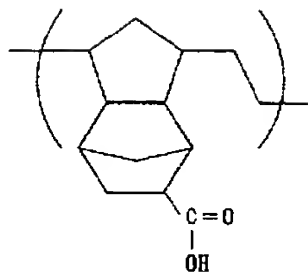
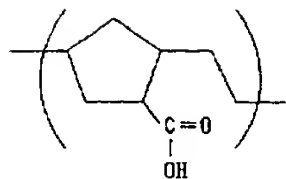
30 【0112】(3) 加水分解

フラスコに、樹脂(AIV-3) 100重量部、プロピレングリコールモノエチルエーテル200重量部および20重量%硫酸10重量部を仕込み、窒素雰囲気中還流下で、8時間加水分解を行った。次いで、反応溶液を冷却したのち、水200重量部および酢酸エチル200重量部を加えて、抽出操作を行った。その後、水200重量部にて3回水洗したのち、大量のn-ヘキサン中に滴下して、樹脂を再凝固させ、凝固した樹脂を、減圧下で乾燥した。この樹脂は、赤外吸収スペクトルにより測定した結果、加水分解反応が定量的に進行しており、下記各式で表される繰返し単位からなるランダム共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-13)とする。

【0113】

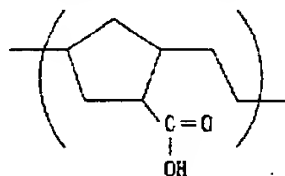
【化39】

49

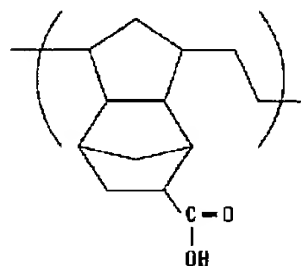


【0114】(4) 保護基の導入

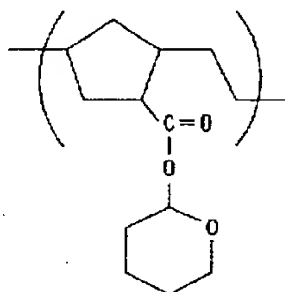
フラスコに、樹脂 (A-13) 100重量部、乾燥テトラヒ
ドロフラン200重量部、ジヒドロピラン100重量部
およびp-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩2重量部
を仕込み、窒素雰囲気中30℃で、48時間攪拌した。
次いで、酢酸エチル200重量部と蒸留水400重量部*



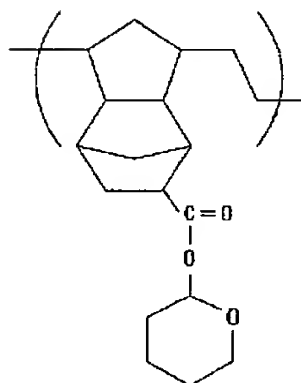
(17-1)



(17-2)



(17-3)



(17-4)

【0116】合成例10

(1) 重合

合成例1の(2)で用いたセパラブルフラスコに、窒素
気流下で、合成例8の(1)で得た5-tert-ブトキシカル
ボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン3
4.3重量部と8-tert-ブトキシカルボニルテトラシク
ロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン4
5.7重量部、1-ヘキセン(分子量調節剤)22重量
部、トルエン160重量部を仕込み、80℃に加熱し
た。次いで、メタセシス触媒としてトリエチルアルミニ
ウムのトルエン溶液(濃度0.575モル/リットル)
4重量部とWCl₆のトルエン溶液(濃度0.025モル/
リットル)11.4重量部を加え、80℃で3時間攪拌
して重合して、下記各式で表される繰返し単位からなる

50

*を添加し、攪拌したのち、静置して、有機層を分離させ
た。この有機層を数回水で洗浄したのち、テトラヒドロ
フランと過剰のジヒドロピランを留去し、真空下で乾燥
して、精製樹脂を得た。この樹脂は、赤外吸収スペクト
ルにより測定したテトラヒドロピラニルエステル基によ
るエステル化率が97%であり、下記式(17-1)～
(17-4)で表される繰返し単位からなり、各繰返し
単位のモル比が、(17-1)/(17-2)/(17-3)/(17-4)=1/2/81/16であり、M
wが32,000のランダム共重合体であった。この樹
脂を、樹脂(AIII-8)とする。

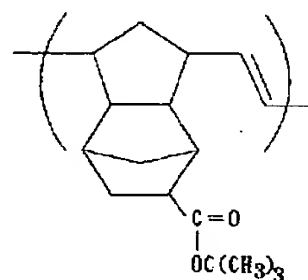
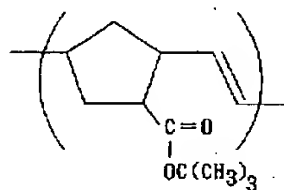
【0115】

【化40】

ランダム共重合体(収率65重量%)の溶液を得た。こ
の樹脂を、樹脂(A-14)とする。

【0117】

【化41】



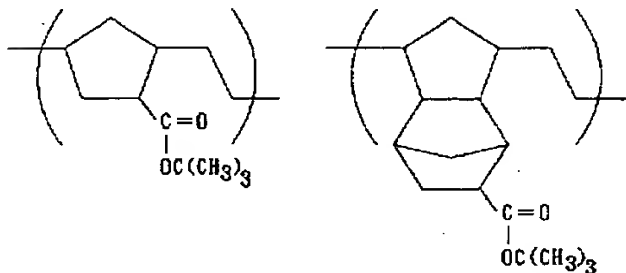
【0118】(2) 水素添加

樹脂(A-14)を、合成例1の(3)と同様にして、水素

付加および精製処理を行って、NMRスペクトルにより測定した水素付加率が100%であり、下記各式で表される繰返し単位からなり、Mwが28,000のランダム共重合体を得た。この樹脂を、樹脂(AIV-4)とする。

【0119】

【化42】

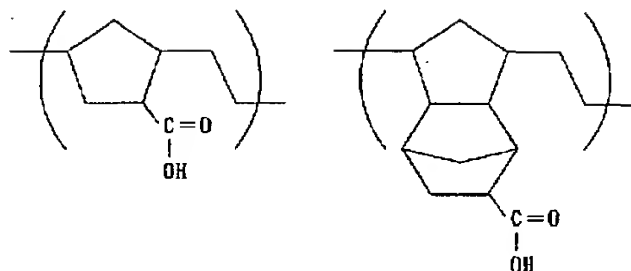


【0120】(3) 加水分解

フラスコに、樹脂(AIV-4)100重量部、プロピレングリコールモノエチルエーテル200重量部および20重量%硫酸10重量部を仕込み、窒素雰囲気中還流下で、8時間加水分解を行った。次いで、反応溶液を冷却したのち、水200重量部および酢酸エチル200重量部を加えて、抽出操作を行った。その後、水200重量部にて3回水洗したのち、大量のn-ヘキサン中に滴下して、樹脂を再凝固させ、凝固した樹脂を、減圧下で乾燥した。この樹脂は、赤外吸収スペクトルにより測定した結果、加水分解反応が定量的に進行しており、下記各式で表される繰返し単位からなるランダム共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-15)とする。

【0121】

【化43】



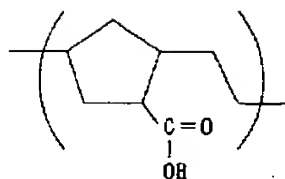
10 【0122】(4) 保護基の導入

フラスコに、樹脂(A-15)100重量部、乾燥テトラヒドロフラン200重量部、ジヒドロピラン100重量部およびp-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩2重量部を仕込み、窒素雰囲気中30℃で、48時間攪拌した。次いで、酢酸エチル200重量部と蒸留水400重量部を添加し、攪拌したのち、静置して、有機層を分離させた。この有機層を数回水で洗浄したのち、テトラヒドロフランと過剰のジヒドロピランを留去し、真空下で乾燥して、精製樹脂を得た。この樹脂は、赤外吸収スペクトルにより測定したテトラヒドロピランルエステル基によるエステル化率が98%であり、下記式(18-1)～(18-4)で表される繰返し単位からなり、各繰返し単位のモル比が、(18-1)/(18-2)/(18-3)/(18-4)=1/1/49/49であり、Mwが27,000のランダム共重合体であった。この樹脂を、樹脂(AIII-9)とする。

【0123】

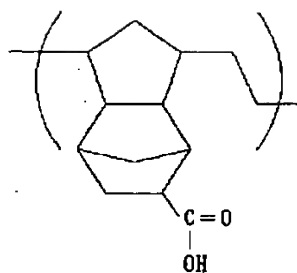
【化44】

53

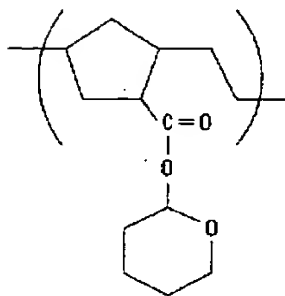


(18-1)

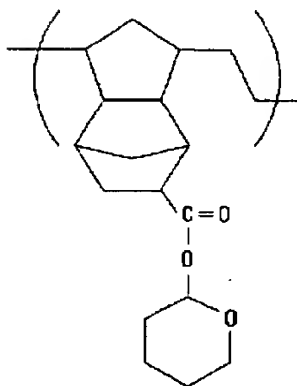
54



(18-2)



(18-3)



(18-4)

【0124】合成例11

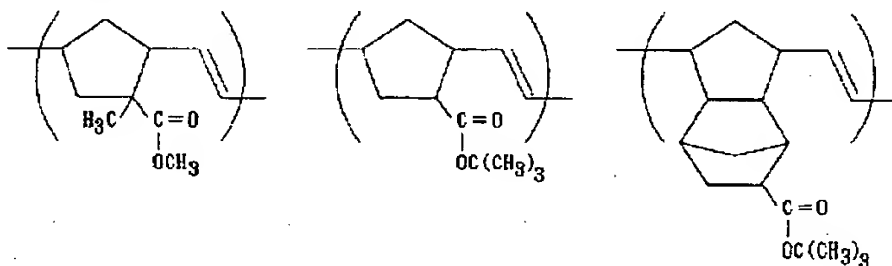
(1) 重合

合成例1の(2)で用いたセパラブルフラスコに、窒素気流下で、合成例8の(1)で得た5-*t*-ブトキシカルボニルピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン40重量部と8-*t*-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン20重量部、5-メチル-5-メトキシカルボニルピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン20重量部、1-ヘキセン(分子量調節剤)24重量部、トルエン160重量部*

を仕込み、80℃に加熱した。次いで、メタセシス触媒としてトリエチルアルミニウムのトルエン溶液(濃度0.123モル/リットル)15重量部とWCl₆のトルエン溶液(濃度0.025モル/リットル)9.3重量部を加え、80℃で3時間攪拌して重合して、下記各式で表される繰返し単位からなるランダム共重合体(収率70重量%)の溶液を得た。この樹脂を、樹脂(A-16)とする。

【0125】

【化45】



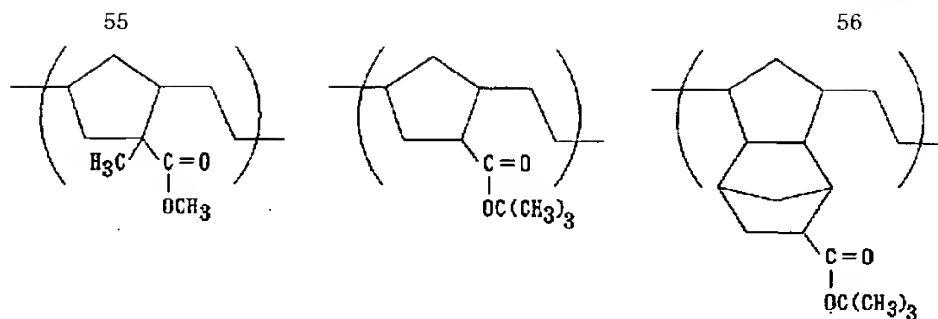
【0126】(2) 水素添加

樹脂(A-16)を、合成例1の(3)と同様にして、水素付加および精製処理を行って、NMRスペクトルにより測定した水素付加率が100%であり、下記各式で表さ

れる繰返し単位からなるランダム共重合体を得た。この樹脂を、樹脂(AIV-5)とする。

【0127】

【化46】



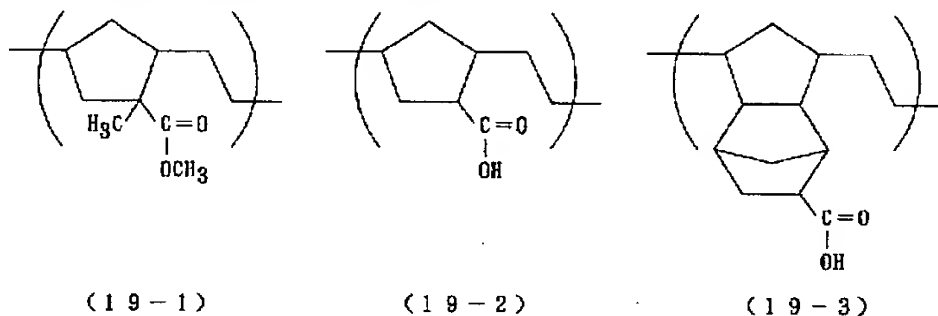
【0128】(3) 加水分解

フラスコに、樹脂(AIV-5) 100重量部、プロピレングリコールモノエチルエーテル200重量部および20重量%硫酸10重量部を仕込み、窒素雰囲気中還流下で、8時間加水分解を行った。次いで、反応溶液を冷却したのち、水200重量部および酢酸エチル200重量部を加えて、抽出操作を行った。その後、水200重量部にて3回水洗したのち、大量のn-ヘキサン中に滴下して、樹脂を再凝固させ、凝固した樹脂を、減圧下で乾*

* 燥した。この樹脂は、赤外吸収スペクトルにより測定した結果、加水分解反応が定量的に進行しており、下記式(19-1)～(19-3)で表される繰返し単位となり、各繰返し単位のモル比が、(19-1)/(19-2)/(19-3)=33/52/15であり、Mwが32,000のランダム共重合体であった。この樹脂を、樹脂(AIII-10)とする。

【0129】

【化47】



【0130】

【実施例】

実施例1

合成例1で得た樹脂(AII-1)のテトラヒドロフラン溶液から形成した樹脂塗膜について、放射線透過率およびエッチング速度を測定した。測定結果を、表1に示す。

【0131】実施例2

合成例1で得た樹脂(AIII-2)のテトラヒドロフラン溶液から形成した樹脂塗膜について、放射線透過率およびエッチング速度を測定した。測定結果を、表1に示す。

【0132】実施例3

t-ブチルメタクリレート、メチルメタクリレートおよびメタクリル酸を、アゾイソブチロニトリルを重合開始剤とし、t-ドデシルメルカプタンを連鎖移動剤として、重合し、t-ブチルメタクリレート/メチルメタクリレート/メタクリル酸組成比が40/50/10で、Mwが25,000の共重合体を得た。この共重合体を、酸開裂性添加剤(C1)とする。次いで、樹脂(AIII-2) 50重量部、酸開裂性添加剤(C1) 50重量部およびトリフェニルスルホニウムトリフレート(酸発生剤(B1)) 5重量部を、2-ヘプタノンと2-ヒドロ

キシプロピオン酸エチルとの80:20(重量比)混合溶剤に溶解して、組成物溶液を調製した。この溶液を、組成物溶液(α)とする。組成物溶液(α)から形成したレジスト被膜について、放射線透過率およびエッチング速度を測定した。測定結果を、表1に示す。

【0133】比較例1

実施例3で得た酸開裂性添加剤(C1)を2-ヒドロキシプロピオン酸エチルに溶解した溶液から形成した樹脂塗膜について、エッチング速度を測定した。測定結果を、表1に示す。

【0134】比較例2

Mwが5,000のクレゾールノボラック樹脂100重量部と、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの1,2-キノンジアジド-5-スルホン酸エステル(酸発生剤(B2)) 25重量部を、2-ヒドロキシプロピオン酸エチルに溶解して、組成物溶液を調製した。この溶液を、組成物溶液(β1)とする。組成物溶液(β1)から形成したレジスト被膜について、放射線透過率を測定した。測定結果を、表1に示す。

【0135】

【表1】

表 1

	樹 脂	酸発生剤 (B)	酸発生剤 添加剤	放射線透過率 (%)		エッチング 速度 (Å/分)
				248nm	193nm	
実施例1	AII-1	—	—	98.8	81.2	195
実施例2	AIII-2	—	—	98.8	74.2	220
実施例3	AIII-2	B1	C1	98.9	78.2	188
比較例1	—	—	C1	—	—	410
比較例2	クレゾールノボ ラック樹脂	B2	—	25.2	0.02	—

【0136】実施例4

比較例2で得た組成物溶液(β1) 10gを2-ヒドロキシプロピオン酸エチル20gでさらに希釈して、組成物溶液(β2)を調製したのち、シリコン基板上に塗布し、温度300℃でベークを行って、膜厚0.1μmの塗膜を形成した。この塗膜上に、実施例3で得た組成物溶液(α)を塗布し、ベークを行って、膜厚0.6μmのレジスト被膜を形成したのち、このレジスト被膜上に、ポリアクリル酸の水溶液を塗布して、上層膜を形成した。次いで、得られた3層塗膜に、KrFエキシマレーザーステッパー(株)ニコン製NSR-2005EX8A、開口数0.50を用いて露光したのち、露光後ベークを行った。その後、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像し、純水で洗浄し、乾燥したところ、線幅0.3μmのポジ型ライン・アンド・スペースパターンが、良好な矩形状で得られた。

【0137】実施例5～11

合成例2～7で得た樹脂(AIII-4)、(AII-2)、(AII-4)、(AIII-5)、(AIII-6)または(AII-b)を用い、下記する酸発生剤(B)、ルイス塩基添加剤および溶剤と混合して、均一溶液としたのち、孔径0.2μmのメンブランフィルターでろ過して、表2に示す組成物溶液(但し、部は重量基準である。)を調製した。得ら*

*れた各組成物溶液について、現像条件を2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で1分間現像(現像条件(i))または0.238重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で1分間現像(現像条件(ii))として、ポジ型レジストパターンを形成したのち、各種評価を行った。評価結果を、表3に示す。

酸発生剤(B)

B3: シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウムトリフレート

B4: 4-ヒドロキシナフチルジメチルスルホニウムトリフレート

B5: トリフルオロメタンスルホンルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド

ルイス塩基添加剤

D1: トリn-ブチルアミン

D2: 2-ヒドロキシピリジン

溶剤

E1: 2-ヒドロキシプロピオン酸エチル

E2: 酢酸n-ブチル

E3: 2-ヘプタノン

【0138】

【表2】

表 2

	樹脂 (A) (部)	酸発生剤 (B) (部)	ルイス塩基 添加剤 (部)	溶 剤 (部)
実施例5	AIII-4 (100)	B4 (2.5)	D1 (0.03)	E1/E3 (173/406)
実施例6	AII-2 (100)	B3 (2.5)	D2 (0.03)	E3 (580)
実施例7	AII-4 (100)	B4 (2.5)	D1 (0.03)	E3 (580)
実施例8	AII-4 (100)	B4 (2.5)	D1 (0.03)	E2/E3 (173/406)
実施例9	AIII-5 (100)	B5 (2.5)	D2 (0.03)	E1/E3 (173/406)
実施例10	AIII-6 (100)	B4 (2.5)	D1 (0.01)	E1/E3 (173/406)
実施例11	AII-b (100)	B4 (2.5)	D1 (0.01)	E1 (420)

【0139】

【表3】

表 3

	現像条件	放射線透過率 (193nm, %)	基板接着性	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μ m)	現像性
実施例5	(ii)	63	良好	17	0.22	良好
実施例6	(i)	68	良好	18	0.22	良好
実施例7	(i)	71	良好	22	0.22	良好
実施例8	(ii)	62	良好	15	0.24	良好
実施例9	(i)	61	良好	8	0.22	良好
実施例10	(i)	65	良好	23	0.20	良好
実施例11	(ii)	65	良好	35	0.25	良好

【0140】実施例12～17

合成例8～11で得た樹脂(AIII-7)、(A-11)、(A-13)、(AIII-8)、(AIII-9)、(AIII-10)を用い、前記した酸発生剤(B4)、ルイス塩基添加剤(D1)および溶剤(E3)と混合して、均一溶液としたのち、孔径0.2 μ mのメンブランフィルターでろ過して、表4に示す組成物溶液(但し、部は重量基準である。)を調製した。得られた各組成物溶液について、(株)ニコン 20

*55)を用いた以外は、実施例4と同様にして、ポジ型レジストパターンを形成したのち、各種評価を行った。評価結果を、表5に示す。また、実施例12で得られたレジストパターンをホットプレート上で90℃に加熱して、パターンの変形の程度を観察したところ、変形は全くなく、耐熱性も優れていた。

【0141】

【表4】

製ArFエキシマレーザー露光装置(レンズ開口数0. *

表 4

	樹脂(A) (部)	酸発生剤(B) (部)	ルイス塩基 添加剤(部)	溶 剤 (部)
実施例12	AIII-7 (100)	B4 (2.5)	D1 (0.01)	E3 (500)
実施例13	AIII-7 (70) A-11 (30)	B4 (2.5)	D1 (0.01)	E3 (500)
実施例14	AIII-8 (100)	B4 (2.5)	D1 (0.01)	E3 (500)
実施例15	AIII-8 (50) A-13 (50)	B4 (2.5)	D1 (0.01)	E3 (500)
実施例16	AIII-9 (100)	B4 (2.5)	D1 (0.01)	E3 (500)
実施例17	AIII-9 (50) AIII-10 (50)	B4 (2.5)	D1 (0.01)	E3 (500)
実施例18	A11-6a (100)	B4 (2.5)	D1 (0.01)	E3 (500)

【0142】

※ ※【表5】

表 5

	現像条件	放射線透過率 (193nm, %)	基板接着性	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μ m)	現像性
実施例12	(i)	64	良好	26	0.22	良好
実施例13	(i)	65	良好	32	0.20	良好
実施例14	(i)	66	良好	20	0.22	良好
実施例15	(i)	64	良好	25	0.18	良好
実施例16	(i)	65	良好	29	0.18	良好
実施例17	(i)	63	良好	33	0.18	良好
実施例18	(i)	73	良好	17	0.18	良好

【0143】ここで、本発明の好ましい実施の形態態様をまとめて示すと、以下のとおりである。

〔1〕主鎖に一般式(1)または一般式(2)で表される脂環式骨格を有する樹脂(A)および酸発生剤(B)

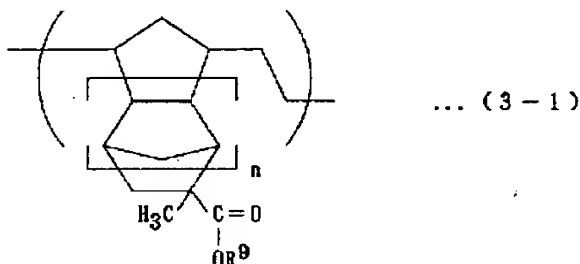
を含有する感放射線性樹脂組成物。

〔2〕一般式(3)で表される繰返し単位を含有する樹脂(A)および酸発生剤(B)を含有する感放射線性樹脂組成物。

〔3〕下記一般式(3-1)で表される繰返し単位を含有する樹脂(A)および酸発生剤(B)を含有する感放射線性樹脂組成物。

【0144】

【化48】



【0145】〔一般式(3-1)において、nは0または1であり、R⁹は炭素数1～10の1価の炭化水素基、炭素数1～10の1価のハロゲン化炭化水素基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基、カルボブトキシメチル基、カルボブトキシエチル基、カルボブトキシプロピル基またはトリアルキシル基(但し、アルキル基の炭素数は1～4である。)を示す。〕

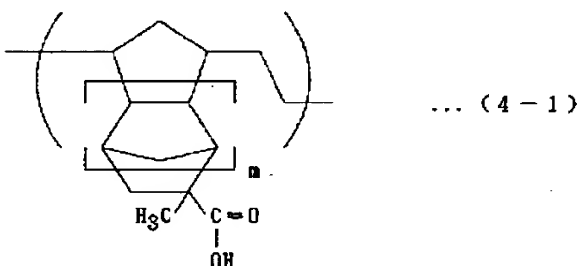
〔4〕一般式(3)で表される繰返し単位と一般式

(4)で表される繰返し単位とを含有する樹脂(A)および酸発生剤(B)を含有する感放射線性樹脂組成物。

〔5〕前記一般式(3-1)で表される繰返し単位と下記一般式(4-1)で表される繰返し単位とを含有する樹脂(A)および酸発生剤(B)を含有する感放射線性樹脂組成物。

【0146】

【化49】



【0147】〔一般式(4-1)において、mは0または1である。〕

〔6〕一般式(5)で表される繰返し単位と一般式

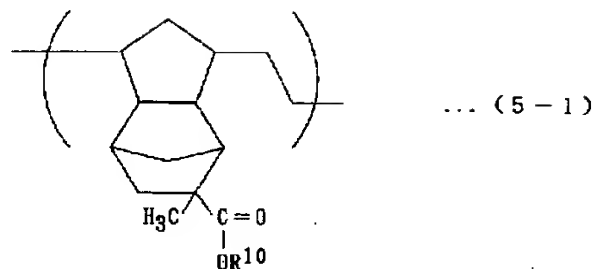
(6)で表される繰返し単位とを含有する樹脂(A)および酸発生剤(B)を含有する感放射線性樹脂組成物。

〔7〕下記一般式(5-1)で表される繰返し単位と下記一般式(6-1)で表される繰返し単位とを含有する樹脂(A)および酸発生剤(B)を含有する感放射線性

樹脂組成物。

【0148】

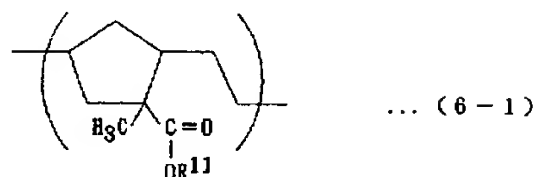
【化50】



10

【0149】

【化51】



20 【0150】〔一般式(5-1)および一般式(6-1)において、R¹⁰ および R¹¹ はそれぞれ独立に炭素数1～10の1価の炭化水素基、炭素数1～10の1価のハロゲン化炭化水素基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基、カルボブトキシメチル基、カルボブトキシエチル基、カルボブトキシプロピル基またはトリアルキシル基(但し、アルキル基の炭素数は1～4である。)を示す。〕

30 〔8〕主鎖に前記一般式(1)で表され脂環式骨格を有する樹脂(A)および酸発生剤(B)を含有し、かつ該樹脂を製造する際に使用される触媒が、デミングの周期律表IV族、V族、VI族、VII族およびVIII族の金属の群から選ばれる少なくとも1種を含むものであり、該樹脂中の残留金属の含有量が300ppb以下である感放射線性樹脂組成物。

40 〔9〕主鎖に前記一般式(1)で表され脂環式骨格を有する樹脂(A)および酸発生剤(B)を含有し、かつ該樹脂を製造する際に使用される触媒が、ふっ素、塩素および臭素の群から選ばれる少なくとも1種のハロゲンを含むものであり、該樹脂中の残留ハロゲンの含有量が3ppm以下である感放射線性樹脂組成物。

【0151】

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物は、化学増幅型レジストとして、特に放射線に対する透明性およびドライエッチング耐性が優れ、しかも基板接着性、感度、解像度、現像性等にも優れたレジストパターンを形成することができるものであり、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイスの製造に極めて好適に使用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 大田 利幸
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内